

Alessandro Bail

UTILIZAÇÃO DE SÓLIDOS CONTENDO MOLIBDÊNIO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA
PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS E ETÍLICOS
A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Tese de Doutorado apresentada no Programa de
Pós-Graduação em Química, no Departamento
de Química, do Setor de Ciência Exatas, da
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dr. Shirley Nakagaki

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

Curitiba
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ – UFPR
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE PESQUISA EM QUÍMICA BIOINORGÂNICA E CATÁLISE

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA
NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA UFPR

TÍTULO: UTILIZAÇÃO DE SÓLIDOS CONTENDO MOLIBDÊNIO NA CATÁLISE
HETEROGÊNEA PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS E
ETÍLICOS A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

ALUNO: ALESANDRO BAIL

ORIENTADOR: Prof. Dr. SHIRLEY NAKAGAKI

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. LUIZ PEREIRA RAMOS

Curitiba, março de 2012

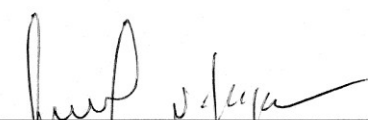
TERMO DE APROVAÇÃO

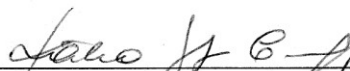
UTILIZAÇÃO DE SÓLIDOS CONTENDO MOLIBDÊNIO NA CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA A OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS E ETÍLICOS A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

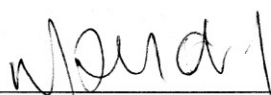
por

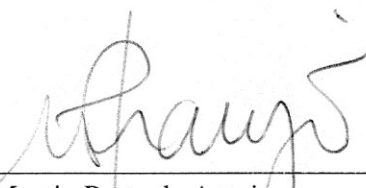
ALESANDRO BAIL

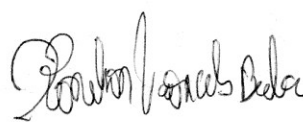
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:


Orientador: Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki
Dep. de Química – UFPR


Prof.^a Dr.^a Katia Jorge Ciuffi
UNIFRAN


Prof. Dr. Dalmo Mandelli
UFABC


Prof. Dr. Marcio Peres de Araujo
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 05 de março de 2012.

*Dedico,
à minha amada esposa Cibeles,
à minha filhinha Natália,
aos meus queridos pais Alcides e Lourdes.*

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dr. Shirley Nakagaki, pelos vários anos de orientação e pela confiança.

Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, pela co-orientação e sugestões.

Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes pela correção dos relatórios anuais e contribuição no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Marcio Perez de Araújo pela contribuição no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa pela contribuição no exame de qualificação.

À Prof. Dr. Kátia Ciuffi e a Omar José Lima, da Universidade de Franca, pelas análises termogravimétricas e contribuição nesta área.

Ao Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner do Laboratório de Sólidos e Interface pelas análises de XPS.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi e a Dr. Mônica Soares de Campos pelas análises de ICP-OES.

Aos membros da banca examinadora da defesa do doutorado:

Prof. Dr. Marcio Perez de Araújo (UFPR),

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa (UFPR),

Prof. Dr. Dalmo Mandelli (UFABC),

Prof. Dr. Kátia Jorge Ciuffi (UNIFRAN)

Aos colegas do Laboratório de Química Bioinorgânica e Catálise, especialmente: Vannia Cristina dos Santos, Kelly A.D. de Freitas Castro, Marianne Roque de Freitas, Victor Hugo Rodrigues de Souza, João Paulo Souza, Henrique Okada, Júlio César da Rocha, Camila Wegermann, Gabriel Kaetan, Rafael Block Samulewski, Guilherme Sippel Machado e Maria da Graça Moraes Braga Martin.

Aos órgãos de fomento, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela Bolsa de Estudos, Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Fundação Araucária e a Universidade Federal do Paraná (UFPR).

SUMÁRIO	Página
LISTA DE TABELAS	IV
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE ABREVIATURAS	IX
RESUMO	X
ABSTRACT	XII
1. Introdução	01
Catálise heterogênea	03
Catalisadores de molibdênio e tungstênio	04
A estrutura química do MoO_3	09
Heteropoliácidos	13
Desativação de catalisadores	14
Uso de catalisadores na produção de energia renovável	18
Biodiesel	20
2. Objetivos	25
2.1. Objetivo Geral	25
2.2. Objetivos Específicos	25
3. Materiais e Métodos	27
3.1. Materiais	27
3.2. Métodos	28
3.2.1. Síntese e caracterização do precursor contendo Mo	28
3.2.2. Síntese e caracterização dos sólidos de sílica contendo Mo a partir do processo sol-gel	28
3.2.3. Determinação do teor de molibdênio utilizando a técnica de ICP-OES	30

3.2.4.	Determinação da força e distribuição dos sítios ácidos	32
3.2.5.	Reações catalíticas	33
3.3.	Técnicas e Equipamentos	37
3.3.1.	Difração de raios X	37
3.3.2.	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	37
3.3.3.	Análise das propriedades texturais	37
3.3.4.	Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado	38
3.3.5.	Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier e análise termogravimétrica	38
3.3.6.	Análise dos ésteres por ressonância magnética nuclear de hidrogênio	39
3.3.7.	Análise dos sólidos por microscopia eletrônica	39
3.3.8.	Análise dos sólidos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	39
4.	Resultados e Discussão	40
4.1.	Síntese e caracterização dos sólidos de sílica contendo Mo	40
4.2.	Investigação da presença de sítios ácidos nos sólidos preparados e sua correlação com a atividade catalítica	57
4.3.	Reações Catalíticas	70
4.4.	Estudos Cinéticos	82
5.	Conclusões	90
6.	Referências Bibliográficas	92
7.	Anexos	99
7.1.	Processos de adsorção em sólidos	99
7.1.1.	Área superficial	100
7.1.2.	Tamanho de poro	106
7.2.	Aspectos cinéticos	107

7.2.1. A expressão da lei de velocidade	107
7.2.2. Lei de velocidade integrada	108
Lei de velocidade integrada de primeira ordem	109
Lei de velocidade integrada de segunda ordem	110

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Mecanismos de desativação de catalisadores	16
Tabela 2: Principais reagentes utilizados neste trabalho	27
Tabela 3: Razão molar entre os compostos de partida utilizados na síntese dos sólidos catalíticos pelo processo sol-gel	29
Tabela 4: Razão molar entre os compostos de partida utilizados na síntese dos sólidos catalíticos pelo processo sol-gel. Resultados obtidos por ICP-OES	43
Tabela 5: Dados coletados para a análise dos sólidos por ICP-OES	46
Tabela 6: Resultados de análise textural dos sólidos sintetizados	50
Tabela 7: Distribuição dos sítios ácidos por estágio de dessorção térmica da n-butilamina	61
Tabela 8: Resultados de conversão das reações de esterificação para os sólidos catalíticos SM1, SM2 e SM3, incluindo a avaliação da reciclagem	72
Tabela 9: Reações de transesterificação. Conversão em ésteres alquílicos	80
Tabela 10: Conversão em biodiesel para vários catalisadores sólidos	89

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Evolução histórica da catálise	01
Figura 2: Desenvolvimento sustentável como objetivo estratégico e a catálise como ferramenta operacional	02
Figura 3: Proposta de configuração para o ânion $[\text{WO}_4]^{2-}$ imobilizado na superfície da alumina	06
Figura 4: Estrutura modelo do óxido misto BaO-SiO ₂ de acordo com os postulados de Tanabe: (a) BaO é o óxido majoritário e (b) SiO ₂ é o óxido majoritário	08
Figura 5: Incremento da acidez em aluminossilicatos	09
Figura 6: Representação idealizada dos poliedros que formam a estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$	10
Figura 7: Formação de sítios ativos no MoO ₃	12
Figura 8: Representação esquemática da (a) estrutura tipo Keggin do íon $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ e (b) interação dos grupos terminais W=O do ânion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ com o cátion Cs ⁺	14
Figura 9: Atividade catalítica de vários metais imobilizados em grafite para a síntese do NH ₃ dependendo do preenchimento dos orbitais	17
Figura 10: Reações de equilíbrio: (a) esterificação do ácido láurico, (b) esterificação do ácido oleico na presença de alcoóis de cadeia curta e (c) transesterificação do triacilglicerol para a produção de ésteres alquílicos (biodiesel)	22
Figura 11: Fluxograma das etapas de síntese dos catalisadores sólidos estudados neste trabalho	30

Figura 12:	Esquema da aparelhagem utilizada no procedimento de adsorção da <i>n</i> -butilamina para posterior determinação da força e distribuição dos sítios ácidos	32
Figura 13:	Dependência da pressão de vapor dos alcoóis utilizados neste trabalho com a temperatura	33
Figura 14:	Sistema hermeticamente fechado utilizado como reator nas reações catalíticas	34
Figura 15:	Fluxograma das reações de catálise	36
Figura 16:	Mecanismo proposto para a hidrólise e condensação ácida na formação de sílica pelo processo sol-gel, conforme o descrito na literatura	42
Figura 17:	Formação dos isopoliânions de molibdênio dependendo do pH	43
Figura 18:	Difratogramas de raios X dos sólidos (a) MoO_3 , (b) sílica (sólido controle), (c) precursor, (d) SM1, (e) SM2 e (f) SM3A	47
Figura 19:	Espectros de XPS da região 3d do Mo dos sólidos (a) SM1, (b) SM2 e (c) SM3A. Linha cheia, espectro experimental e linha pontilhada espectro resultante da deconvolução	49
Figura 20:	Distribuição do tamanho dos poros dos sólidos (a) SM1, (b) SM2 e (c) SM3A sintetizados pelo processo sol-gel	52
Figura 21:	Isotermas de sorção de N_2 a 77 K dos catalisadores sintetizados (a) SM1, (b) SM2 e (c) SM3A: (+) adsorção, (○) dessorção	53
Figura 22:	Micrografias dos sólidos sintetizados obtidas por MEV	56
Figura 23:	Espectros de FTIR dos sólidos submetidos à adsorção de <i>n</i> -butilamina: (a) sílica (sólido controle), (b) SM1, (c) SM2 e (d) SM3A	58
Figura 24:	Curvas termogravimétricas e de primeira derivada das amostras adsorvidas com <i>n</i> -butilamina. (a) SiO_2 com amina, (b) SiO_2 sem amina, (c) SM1, (d) SM2, (e) SM3A, (f) SM3B e (g) SM3C	60

Figura 25:	Representação esquemática de diferentes tipos de poros que um sólido pode apresentar	62
Figura 26:	Microscopia eletrônica de transmissão de alta definição (HRTEM) do sólido SM3A em campo claro (a) e (b) campo escuro	64
Figura 27:	Representação esquemática da rede de sílica formada por unidades SiO_4 tetraédricas acomodando estruturas MoO_6 octaédricas do óxido de molibdênio imobilizado. Formação de diferentes tipos de sítios	65
Figura 28:	Modos de coordenação dos átomos de oxigênio no MoO_3	67
Figura 29:	Representação esquemática da estrutura modelo do óxido binário $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ conforme os postulados de Tanabe: (a) quando o componente majoritário é SiO_2 e (b) quando o componente majoritário é MoO_3	68
Figura 30:	Gráficos que indicam o grau de resistência à transferência de massa esperada para catalisadores sólidos	74
Figura 31:	Dependência do TOF com a concentração de Mo para a esterificação do ácido oleico com etanol em diferentes temperaturas	75
Figura 32:	Aumento do tamanho médio de poro e diminuição do volume de poro com a entrada de mais microcristais de MoO_3 , responsáveis pela acidez de Lewis	76
Figura 33:	Dependência da conversão (barras) dos ésteres etílicos com a concentração dos sítios ácidos (linhas) dos sólidos catalíticos durante o processo de reciclagem. (♦) Sorção total, (▲) quimissorção média e (▼) quimissorção forte	78
Figura 34:	Espectros de ^1H RMN dos produtos das reações de transesterificação. (a) Padrão de ésteres alquílicos obtidos a partir do óleo de soja e produtos das reações com os sólidos (b) SM1, (c) SM2, (d) SM3A e (e) SiO_2	81

- Figura 35: (a) Cinética de esterificação em diferentes razões molares. Erro máximo $\pm 5\%$ em massa: (b) correlação entre pontos assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem: (■) 1:12 ácido láurico:etanol, (●) 1:6 ácido láurico:etanol, (▲) 1:3 ácido láurico:etanol e (▼) 1:12 ácido oleico:etanol 83
- Figura 36: Gráfico do $\ln k$ contra $1/T$. Previsão da energia de ativação da reação de esterificação do (a) ácido láurico e (b) ácido oleico com etanol na presença dos sólidos SM3A 86

LISTA DE ABREVIATURAS

[Mo(CO)₆] = hexacarbonilmolibdênio(0)

[MoO₂(acac)₂] = bis(acetilacetato)dioxomolibdênio(VI)

¹H RMN = ressonância magnética nuclear de hidrogênio

ANP = Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BET = método utilizado na determinação da área superficial.

BJH = método utilizado na determinação do tamanho dos poros

Cat = catalisador

CDCl₃ = clorofórmio deuterado

DRX = difratometria de raios X

E_a = energia de ativação

EUA = estados Unidos da América

EXAFS = microscopia de estrutura fina estendida de raios X

FTIR = espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier

h = hora

HPAs = heteropoliácidos

HRTEM = microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução

ICP-OES = espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

m/v = relação massa / volume

MEV = microscopia eletrônica de varredura

min = minuto

Mo = molibdênio

P.A. = para análise

TAG = triacilgliceról(is)

TEOS = tetraetilortosilicato

TG = termogravimetria

TOF = frequência de turnover

TON = número de turnover

XPS = espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Resumo

Sólidos de sílica contendo molibdênio, sintetizados a partir do processo sol-gel por hidrólise ácida do tetraetilortosilicato (TEOS), foram avaliados como catalisadores nas reações de esterificação de ácidos graxos e na transesterificação de triacilgliceróis, utilizando metanol e etanol. Observou-se que o teor de molibdênio nos catalisadores obtidos depende das condições empregadas durante a síntese sol-gel. Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), análise textural, espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A força e a distribuição dos sítios ácidos dos catalisadores foram avaliadas a partir do processo de adsorção-dessorção da *n*-butilamina com monitoramento por espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TG). O modelo de acidez dos catalisadores foi monitorado de acordo com os postulados de Tanabe para mistura de óxidos, evidenciando a formação de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted em determinadas microrregiões dos sólidos. Os resultados cinéticos revelaram alta conversão dos ácidos graxos, acima de 95 % e resultados mais discretos para as reações de transesterificação, abaixo de 30 %. As reações de esterificação apresentaram um perfil típico com cinética de pseudo-primeira ordem e energia de ativação de aproximadamente 60 kJ/mol. Em ambos os casos, os resultados obtidos não mostraram restrições ao tipo de álcool utilizado e a atividade catalítica diminuiu com a diminuição da concentração dos sítios ácidos nos catalisadores. Entretanto, o monitoramento da força e distribuição dos sítios ácidos indicou que a atividade catalítica dos sólidos não está somente associada com a existência de um único tipo de espécie de molibdênio na superfície do sólido, mas também à disponibilidade de sítios ativos formados por átomos de molibdênio que apresentam acidez de Bronsted-Lowry e que fazem parte da estrutura da sílica. De acordo com o teste proposto por Madon e Boudart, os catalisadores mostraram ainda forte resistência à transferência de massa dependendo da concentração de Mo e características texturais.

Palavras-chave: *Molibdênio, Catálise Heterogênea, Esterificação, Transesterificação, Biodiesel, Sítios Ácidos, Processo Sol-Gel, Postulados de Tanabe, Teste de Madon e Boudart.*

Abstract

Molybdenum-containing silica catalysts synthesized by the sol-gel process by acid hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS) have been evaluated in the esterification of fatty acids and transesterification of triacylglycerols reactions using methanol and ethanol. The molybdenum content in the obtained catalysts depends on the conditions employed during the sol-gel synthesis. The catalysts were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), textural analysis, X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). The strength and the distribution of the acid sites in the catalysts were assessed by the adsorption-desorption of *n*-butylamine as monitored by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). The acidity model of the catalysts was monitored according to the assumptions of Tanabe for mixture of oxides, showing the formation of acidic sites of Lewis and Bronsted in certain microregions of the solids. The kinetic studies revealed high fatty acid conversion, above 95 wt.%, and more discreet results to the transesterification reactions, under 30 wt.%. The esterification reactions showed a typical profile kinetics with pseudo-first order and the activation energy of about 60 kJ/mol. In either case, these results were achieved for both alcohols (methanol or ethanol), and the activity diminished as the concentration of acid sites in the catalysts decreased. However, the monitoring of the strength and distribution of the acid sites carried out during the recycling experiments indicated that the catalytic activity of the solids is not only associated with the existence of a single Mo oxide species on the surface, but it is also related to the availability of active sites comprised by molybdenum atoms displaying Bronsted-Lowry acidity in the silica structure. According to the test proposed by Madon and Boudart, the catalyst showed elevated resistance to mass transfer depending on the concentration of molybdenum and textural characteristics of the solid.

Keywords: *Molybdenum, Heterogeneous Catalysis, Esterification, Transesterification, Biodiesel, Acid sites, Silica, Sol-gel process, Tanabe's postulates, Madon and Boudart Test.*

1. INTRODUÇÃO

As reações catalíticas desempenham papel fundamental na química industrial, sendo também parte essencial de todos os processos da química ambiental. Na análise destas reações observa-se, nas últimas décadas (Figura 1), um contínuo deslocamento das abordagens fenomenológicas para as investigações estruturais e mecanísticas em nível molecular das reações de catálise e dos catalisadores envolvidos devido ao significativo desenvolvimento das técnicas espectroscópicas e microscópicas, consideradas ferramentas investigativas poderosas [1].

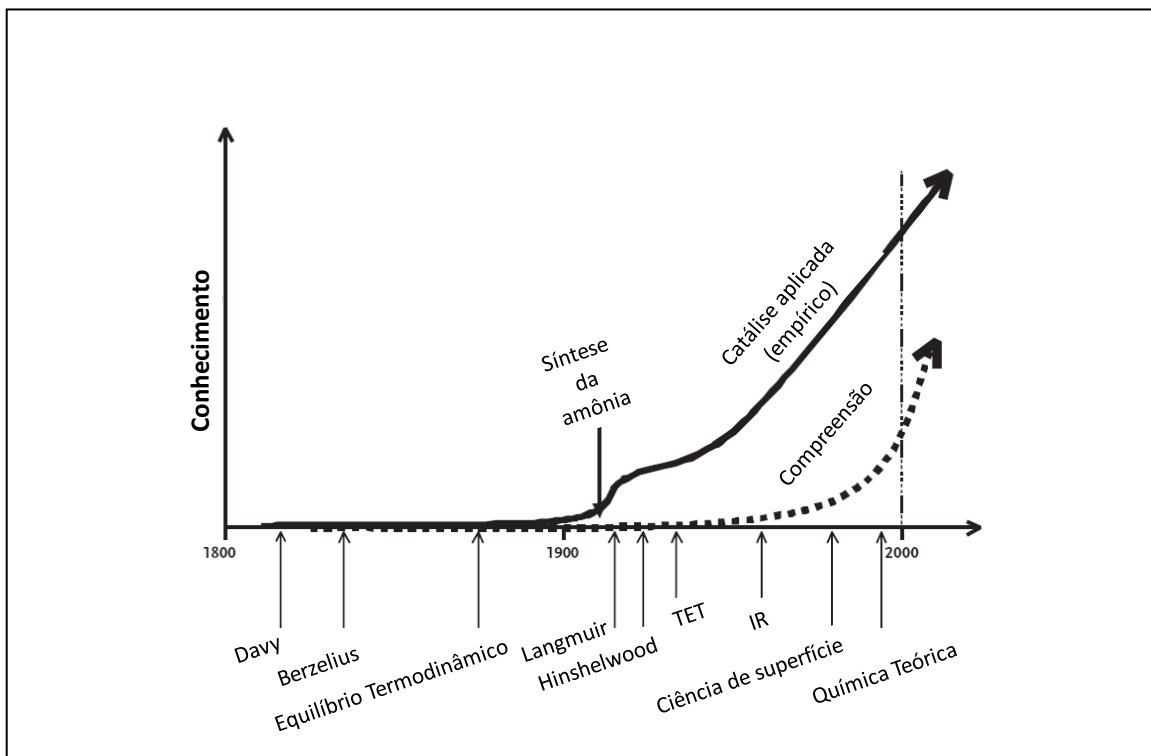


Figura 1: Evolução histórica da catálise. TET = teoria do estado de transição e IR = espectroscopia vibracional no infravermelho.

A engenharia de reatores catalíticos também tem se baseado em uma compreensão mais profunda dos mecanismos de reação, transferências de calor e massa em catalisadores porosos, peletizados ou em leito e modelagem de processos catalíticos [2]. Vários são os exemplos recentes de catalisadores desenvolvidos com o objetivo de aplicação na área ambiental, principalmente no que se refere à minimização das

emissões de gases tóxicos na atmosfera [3,4], dentre outras ações que visam o chamado desenvolvimento sustentável (Figura 2).

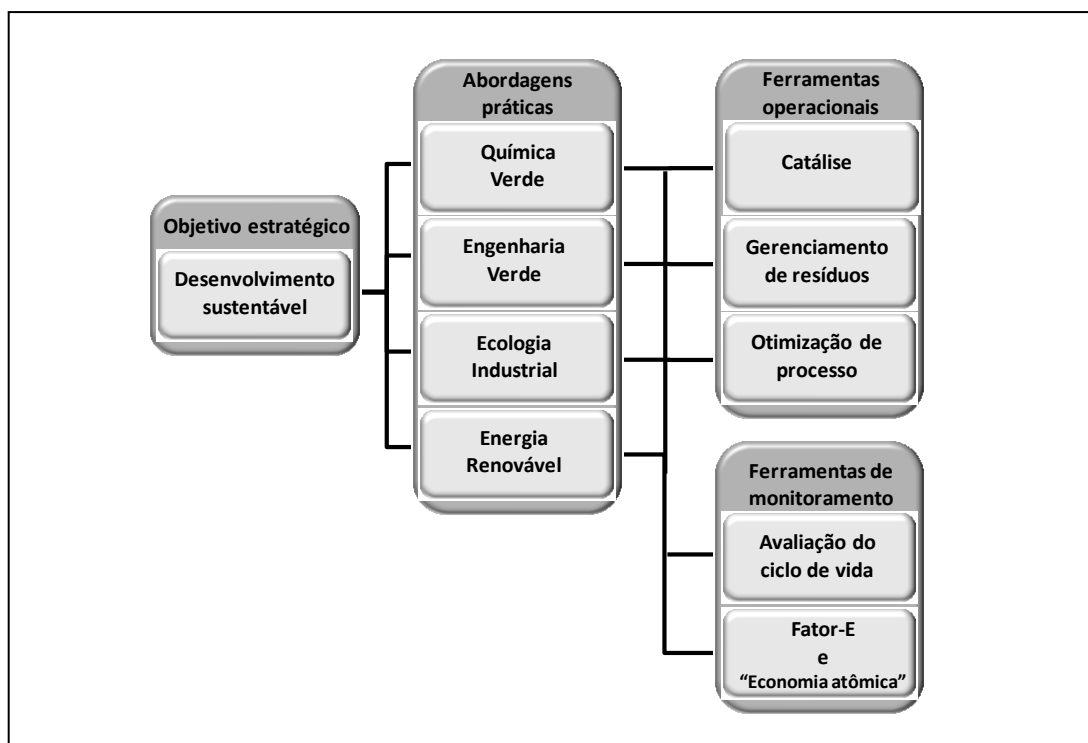


Figura 2: Desenvolvimento sustentável como objetivo estratégico e a catálise como ferramenta operacional.

A catálise pode ser definida como o fenômeno pelo qual um composto químico (catalisador) pode modificar a velocidade de uma dada reação química sem sofrer qualquer alteração química permanente, podendo ser recuperado após a reação e utilizado novamente quase que infinitamente [5]. Na prática, os catalisadores têm sua vida útil bastante comprometida por uma série de tipos de desativação [6], algumas vezes causadas por reações químicas paralelas àquela de interesse catalítico. Em alguns casos observa-se que na ausência do catalisador correto, várias reações químicas de grande importância se processam tão vagarosamente que nem podem ser detectadas, embora as condições de reação (temperatura e pressão) as tornem termodinamicamente favoráveis. Além disso, a natureza química do catalisador pode resultar em um efeito acentuado na seletividade, para a formação de determinado produto em detrimento de outro [7].

Aproximadamente de 80 a 90 % dos processos químicos industriais dependem da eficiência de algum tipo de catalisador. Este número aumenta constantemente devido à necessidade de otimização dos processos, com o objetivo de, na maioria dos casos, minimizar seus custos e aumentar sua eficiência [8]. Considerando que a indústria química é um dos mais importantes e competitivos setores em todos os países desenvolvidos, não é uma surpresa que a área de pesquisa em catálise esteja em constante atividade. A cada dia, novos catalisadores vêm sendo desenvolvidos e novos processos catalíticos sendo concebidos visando o desenvolvimento de processos químicos mais limpos que consumam menos energia e sejam ambientalmente corretos, colaborando efetivamente no combate a poluição [9]. Desta forma, na indústria, os catalisadores encontram importância fundamental na produção de combustíveis utilizados nos mais variados meios de transporte, na produção de insumos em todos os ramos da química, prevenção da poluição pela minimização da geração de gases tóxicos como subprodutos da queima de combustíveis fósseis em veículos automotores e plantas industriais.

Catálise heterogênea

O estudo de sólidos e de superfícies tem sido associado muitas vezes ao estudo dos processos de catálise ao longo da história, entretanto, esta associação não é geral, mas sim, um caso particular da chamada catálise heterogênea. Este tipo de catálise é assim classificada devido ao fato dos reagentes estarem presentes em uma fase diferente do catalisador, com a ação catalítica ocorrendo na superfície ou na interface das fases. Na catálise homogênea, ao contrário, as moléculas dos reagentes e do catalisador estão presentes em uma única fase, como, por exemplo, em uma solução líquida [5].

Enfatizaremos alguns tipos de catalisadores, que atuam, na maioria dos casos, em meio heterogêneo, que vêm sendo estudados e, de alguma maneira, foram citados neste trabalho.

Catalisadores de molibdênio e tungstênio

Compostos de molibdênio (VI) solúveis são os mais versáteis catalisadores para a epoxidação de olefinas [10]. A catálise homogênea, no entanto, apresenta vários inconvenientes inerentes, o que justifica a pesquisa de catalisadores de molibdênio imobilizados em matrizes sólidas (tratado aqui neste trabalho como suportes). A literatura mostra que, em geral, alguns polímeros orgânicos têm sido utilizados como matriz, sendo os catalisadores obtidos por métodos baseados freqüentemente nos processos de troca iônica [11,12].

Apesar de esses catalisadores apresentarem atividade apreciável nas reações de catálise às quais estão envolvidos, vários inconvenientes são citados como limitadores do seu uso:

- i) instabilidade do catalisador devido à lixiviação do molibdênio;
- ii) instabilidade termo-oxidativa do polímero em condições de reação, e
- iii) propriedades mecânicas da matriz orgânica (suporte) insatisfatórias.

Por conseguinte, a utilização de suportes inorgânicos, a exemplo da sílica funcionalizada, pode ser um meio de contornar tais problemas, considerando que as sílicas funcionalizadas com grupos orgânicos, tais como, amina [13] e acetilacetona [14], podem ser utilizadas para a coordenação de complexos de molibdênio, resultando em sistemas catalíticos adequados para as reações de epoxidação de olefinas, por exemplo.

Curiosamente, tanto os compostos contendo molibdênio no estado de oxidação zero como os contendo o Mo(VI), tais como, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, respectivamente, mostram atividade catalítica semelhante e são considerados precursores da espécie catalítica ativa.

O uso de catalisadores contendo Mo e W têm sido extensivamente relatado na literatura como parte de uma classe denominada óxidos de metais de transição (OMT)

imobilizados em sólidos de alta área superficial, tais como, alumina (Al_2O_3) ou sílica (SiO_2). Alguns destes catalisadores foram investigados como alternativa em reações de metátese de olefinas, onde análises por espectroscopia fotoeletrônica de raios X indicaram a formação de sítios ativos de Mo(VI) e W(VI) [15].

Catalisadores de molibdênio têm sido utilizados ainda em reações de isomerização [16], oxidação de alquenos [17], desidratação de alcoóis [18] e na dessulfurização do petróleo [19, 20]. Mais recentemente, eles também têm sido avaliados nas reações de esterificação e transesterificação para a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos [21, 22].

Embora, na maioria dos casos, os catalisadores de Mo ou W mais convencionais, estejam associados a processos de redução e oxidação, os estudos mais recentes têm defendido que o alto estado de oxidação deste tipo de metal possibilita a sua atuação como um ácido de Lewis ou precursor de sítios ácidos de Bronsted-Lowry, dependendo das suas características físico-químicas.

Conforme o que foi discutido por Corma [23], a acidez de um material é definida em relação à sua interação com uma base. Neste sentido, um sólido ácido pode ser entendido como aquele que, ao interagir com um indicador básico ou agir como um sólido onde uma base pode ser quimicamente adsorvida, altera a sua cor característica. Do ponto de vista da acidez de Bronsted-Lowry, o sólido é capaz de doar ou, pelo menos, transferir parcialmente um hidrogênio ionizável da superfície ácida. Se considerarmos a definição de Lewis, um sólido ácido deve ser capaz de aceitar um par de elétrons. Assim, quando a superfície ácida reage com uma base de Lewis, uma ligação coordenada é formada e isto é claramente diferente das reações de oxidação-redução onde ocorre a transferência total de um ou mais elétrons. A acidez está distribuída pela superfície dos sólidos na forma de sítios ácidos, que podem ser ativados em uma determinada reação química, dando ao sólido as características de um catalisador, como por exemplo, a formação de sítios ácidos de Bronsted-Lowry, os mais importantes para o craqueamento térmico do petróleo.

Bernholc e colaboradores [24] estudaram alguns catalisadores ácidos contendo W, Ti ou Nb imobilizados em Al_2O_3 . Os materiais estudados foram caracterizados por técnicas, tais como, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica, espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e espectroscopia de estrutura fina estendida de raios X (EXAFS). Os resultados indicaram que existe uma forte interação entre as espécies WO_x e a superfície da Al_2O_3 . Foi proposto que o WO_x existe como espécies $[\text{WO}_4]^{2-}$ tetraédricas isoladas, pois foi detectada a presença de dois átomos de oxigênio ligados através de dupla ligação com o átomo de tungstênio, além das ligações do átomo de tungstênio com átomos de oxigênio da matriz de Al_2O_3 (Figura 3).

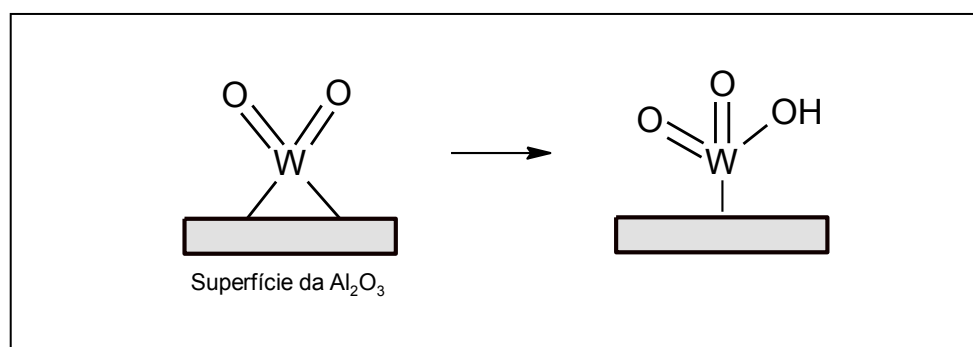


Figura 3: Proposta de configuração para o ânion $[\text{WO}_4]^{2-}$ imobilizado na superfície da alumina. O aumento da acidez de Bronsted-Lowry é evidenciado pela acomodação de um grupo OH^- [24].

De acordo com a Figura 3, o aumento da acidez de Bronsted-Lowry observada após a adição da espécie catalítica a superfície da alumina, pode ser explicada pela configuração dos grupos WO_4 tetraédricos que podem acomodar um grupo OH^- fornecido pela água superficial. Foi observado que a matriz inorgânica exerce uma forte influência sobre os sítios ácidos de Bronsted-Lowry causando uma diminuição na energia de remoção do próton. No caso do óxido de tungstênio, o efeito não foi tão pronunciado, principalmente porque ele tem apenas uma ligação com o átomo de oxigênio, mas também porque o WO_3 livre já apresenta uma forte acidez. Da mesma forma, para os demais catalisadores estudados, verificou-se que o efeito da matriz no aumento da

acidez foi mais pronunciado para o óxido que apresenta menor acidez (TiO_2) e menos pronunciado para o óxido que apresenta maior acidez (NbO).

O caso citado anteriormente caracteriza uma situação importante para essa classe de catalisadores: a interação química entre dois diferentes óxidos e o efeito resultante sobre a acidez do sistema formado. A acidez resultante de um sistema catalítico sólido pode ser prevista pelo uso dos postulados de Tanabe [25]. Estes postulados enunciam que a acidez resultante de uma mistura binária de óxidos é dependente da distribuição das cargas do elemento negativo (oxigênio) e do elemento positivo (metal) e da geometria das estruturas formadas. Desta forma, é relevante conhecer se o sólido produzido é formado pela substituição de unidades do óxido matriz (espécie substituível) por unidades do óxido contendo o metal ativo (espécie substituinte).

A Figura 4 apresenta uma representação esquemática para a formação de sítios ácidos em um óxido misto formado pelo óxido de bário (BaO) e o óxido de silício (SiO_2). Na situação onde o BaO é considerado o componente majoritário, ou seja, unidades SiO_4 substituem unidades BaO_6 no óxido de bário, a carga resultante é positiva, indicando a formação de sítios ácidos de Lewis (Fig. 4a). Entretanto, na situação onde o SiO_2 é o componente majoritário, ou seja, unidades BaO_6 substituem unidades SiO_4 no óxido de silício, a carga final resultante é negativa, indicando a formação de sítios ácidos de Bronsted-Lowry. Isso ocorre porque o número de coordenação dos átomos de oxigênio é mantido constante no sistema formado.

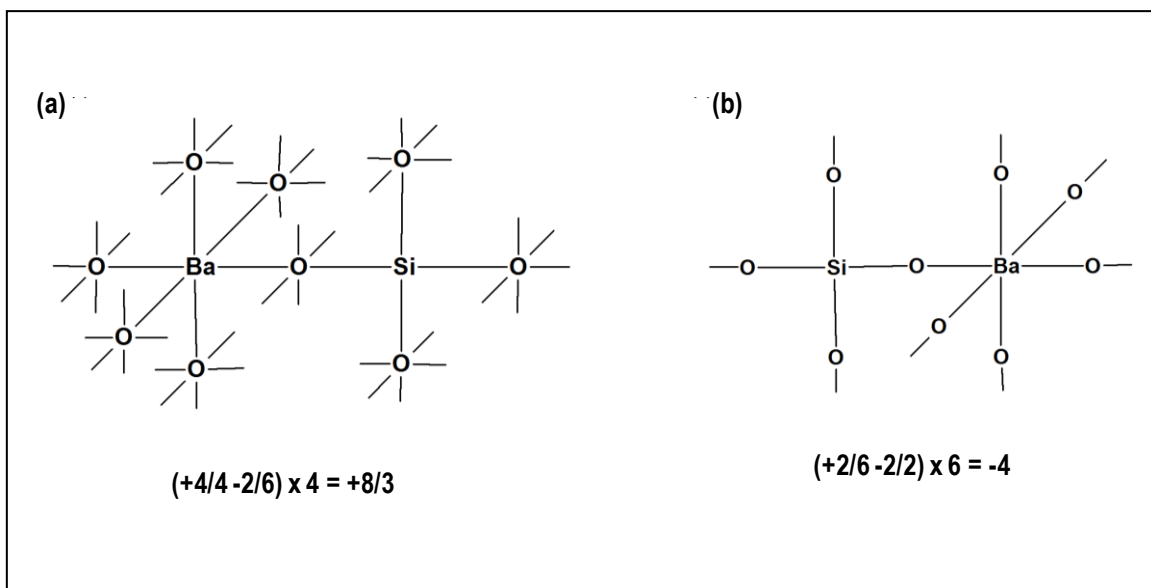


Figura 4: Estrutura modelo do óxido misto BaO-SiO₂ de acordo com os postulados de Tanabe: (a) BaO é o óxido majoritário e (b) SiO₂ é o óxido majoritário [26].

Além da acidez gerada pela presença de centros com diferentes números de oxidação, a acidez de alguns sólidos, tais como os aluminossilicatos, pode ser incrementada a partir da inserção de cátions de compensação. No caso da espécie substituinte gerar resíduo de carga negativa na estrutura da mistura binária (tal como mostrado na Figura 4b), cátions de compensação são requisitados para manter a neutralidade da estrutura, agindo como sítios ácidos de Bronsted-Lowry, tal como ocorre no aluminossilicato de sódio, onde o átomo de alumínio que substitui um átomo de silício em um centro tetraédrico [SiO₄]⁴⁻, apresenta carga negativa devido ao desbalanceamento gerado. Na Figura 5 pode-se observar as diferentes etapas envolvidas no processo de incremento da acidez de um aluminossilicato para a formação de sítios ácidos de Bronsted-Lowry (por troca iônica) e de Lewis (por desidratação): (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação da amônia e geração do sítio ácido de Bronsted-Lowry; (c) desidratação dos sítios ácidos de Bronsted-Lowry para a geração de sítio ácido de Lewis.

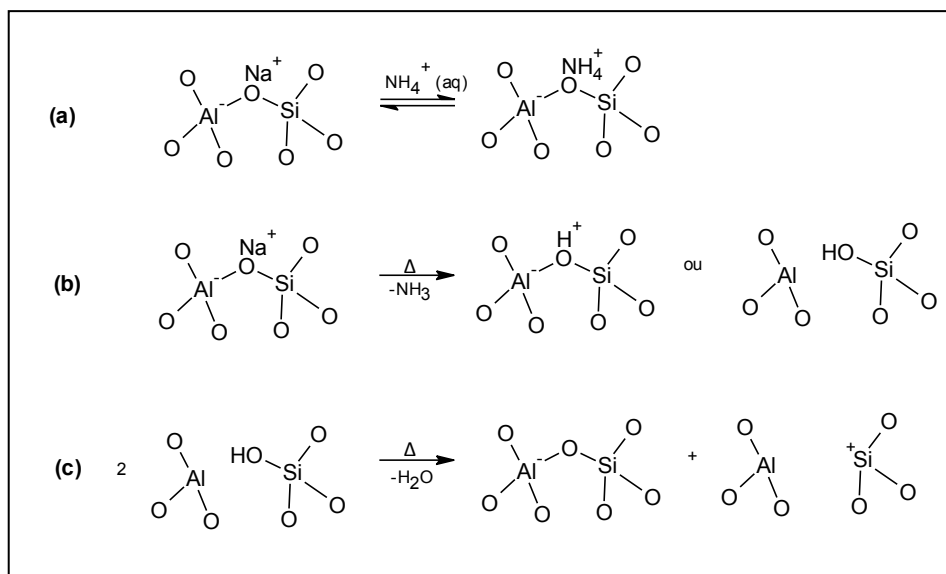


Figura 5: Incremento da acidez em aluminossilicatos [27].

Desta forma, sólidos com baixa concentração de sítios ácidos podem ter sua atividade catalítica melhorada. É importante verificar que no caso dos aluminossilicatos, o átomo de alumínio possui número de oxidação diferente do átomo de silício, sendo que esta diferença de carga é que permite a formação de sítios ácidos de Bronsted-Lowry.

A estrutura química do MoO_3

Uma vez que os óxidos de metais de transição constituem uma importante classe de catalisadores e a interação entre diferentes óxidos permite a formação de sítios ácidos, tal como ocorre na interação entre a espécie ativa e uma determinada matriz, é importante apresentar a estrutura do óxido de molibdênio de forma detalhada.

O MoO_3 é termodinamicamente estável sob condições ambientes. A estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$ é ilustrada na Figura 6. De acordo com Rohrer e Smith [28], cada camada é composta por duas redes de estruturas MoO_6 octaédricas conectadas pelos vértices que interagem pelas arestas ao longo do plano [001]. As camadas duplas adjacentes são ligadas ao longo do plano [010] somente por forças fracas de van der Waals. A estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$ possui os seguintes parâmetros de célula:

$$a = 3,9628 \text{ \AA}, b = 13,855 \text{ \AA} \text{ e } c = 3,6964 \text{ \AA}$$

Os octaedros $[\text{MoO}_6]^{6-}$ que formam a estrutura do MoO_3 são distorcidos e as distâncias de ligação Mo-O em cada octaedro varia entre 1,67 e 2,33 Å [29]. A ligação mais curta e mais forte, que conecta o molibdênio ao oxigênio apical no plano [010], pode ser encarada como uma dupla ligação terminal (Mo=O).

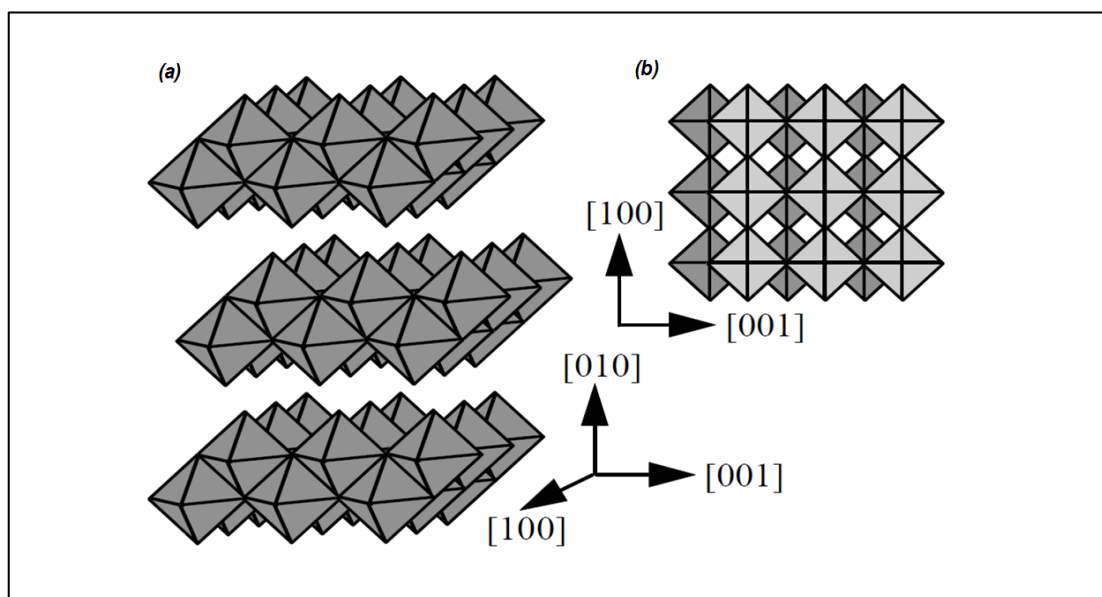


Figura 6: Representação idealizada dos poliedros que formam a estrutura do $\alpha\text{-MoO}_3$. (a) A estrutura é composta de duplas camadas de octaedros ao longo do plano [010]. O espaçamento entre as duplas camadas adjacentes é 6,9 Å. (b) Uma projeção no plano [010] mostra duas redes retangulares de octaedros compartilhadas por vértices sobrepostas. A camada em tom mais escuro está em um plano inferior [28].

Dentro das camadas do plano [010], há dois conjuntos distintos de ligações (Mo-O-Mo) com o átomo de oxigênio que ligam o poliedro ao longo dos planos [001] e [100]. Ao longo do plano [100], os átomos de oxigênio conectam dois octaedros em uma mesma rede de octaedros e, dessa forma, esses oxigênios coordenam-se a dois átomos de molibdênio. Uma dessas ligações Mo-O é curta e forte, 1,734 Å, enquanto a outra é mais longa e mais fraca, 2,251 Å. O segundo conjunto de átomos de oxigênio ligantes conecta dois octaedros na mesma camada ao longo do plano [001] e também conecta mais um octaedro da camada inferior. Contudo, cada um desses átomos de oxigênio é

coordenado a três átomos de molibdênio. Destas três ligações Mo-O, duas possuem comprimentos idênticos, igual a 1,948 Å, enquanto que a terceira é mais longa, 2,332 Å. Devido a anisotropia nas distâncias de ligação Mo-O, a estrutura do MoO₃ pode também ser considerada como consistindo de cadeias infinitas de MoO₄ tetraédricos, paralelos ao plano [001], conectadas por ligações Mo-O mais fracas ($d = 2,332$ Å) ao longo do plano [100]. Devido à estrutura ser formada por camadas que são conectadas somente por forças fracas de van der Waals, os cristais são micáceos na forma de pratos e a clivagem é fácil ao longo destes planos. A formação de uma superfície [010] não requer a quebra de ligações Mo-O primárias e esta superfície tipicamente domina a área superficial dos cristais e amostras em pó. Depois da clivagem no plano [010], a formação de uma superfície [100] requer a quebra de um número menor de ligações e, também, uma das ligações mais fracas da estrutura (Figura 7).

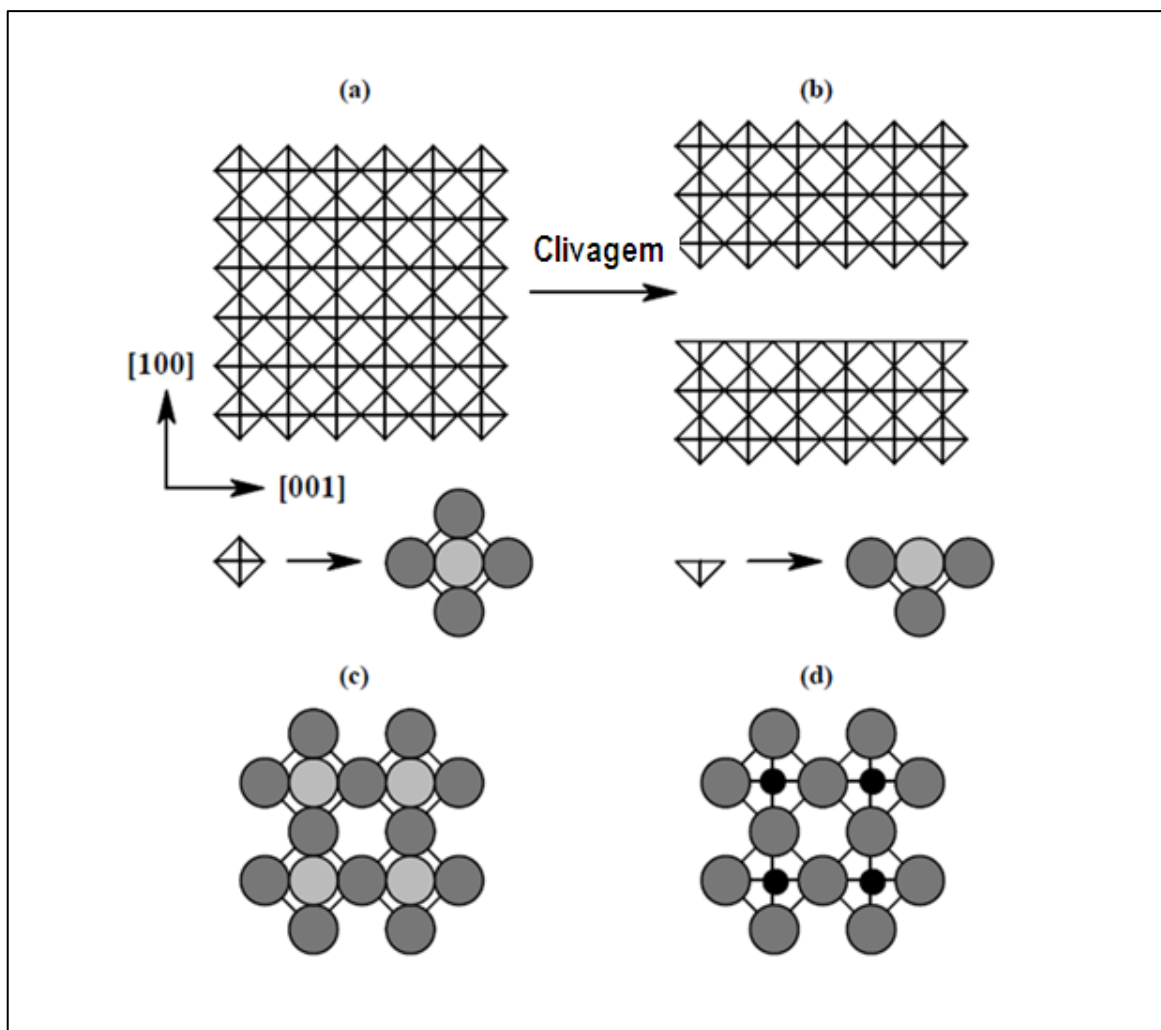


Figura 7: Formação de sítios ativos no MoO₃. (a) Formação dos sítios superficiais coordenativamente insaturados durante a criação da superfície [100]. (b) O átomo de oxigênio em cada unidade Mo-O-Mo da superfície [100] pode interagir somente com um átomo de Mo após a clivagem. O outro átomo Mo assume um número de coordenação menor (5) ao contrário do outro átomo de Mo que permanece com número de coordenação igual a 6. (c) A superfície [100] do MoO₃ é finalizada com octaedros completos (com o número de coordenação do Mo igual a 6) e (d) incompletos (com o número de coordenação igual a 5). As esferas pretas pequenas representam o Mo. As esferas grandes, o oxigênio, sendo as mais claras posicionadas acima de outra [28].

Heteropoliácidos

Outra classe interessante de compostos que apresentam atividade catalítica envolvendo W e Mo é a classe dos heteropoliácidos.

Os heteropoliácidos (HPAs) compõem uma interessante classe de catalisadores ácidos [30] devido a suas estruturas flexíveis e propriedades superácidas. Entretanto, devido a sua alta solubilidade em meios de reação polares, estes catalisadores não são adequados a determinadas aplicações. Além disso, o número de sítios ácidos superficiais acessíveis é relativamente baixo, refletindo sua baixa e intrínseca área superficial ($< 5 \text{ m}^2/\text{g}$). Embora a dispersão dos heteropoliácidos em matrizes de alta área superficial possa aumentar o número de sítios ácidos disponíveis, isto não resolve o problema da solubilidade em meios altamente polares, tal como em reações de esterificação em metanol ou etanol [31].

Recentemente, um heteropoliácido de tungstênio fosfatado ($\text{Cs}_x\text{H}_{(3x)}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), que possui estrutura e características semelhantes aos heteropoliácidos do tipo Keggin (Figura 8), foi sintetizado e avaliado com sucesso frente a reações de transesterificação e esterificação do ácido palmítico, na presença de metanol. Os resultados indicaram as profundas mudanças na solubilidade e aumento da área superficial devido às modificações feitas: por exemplo, sais insolúveis em água, formados por íons monovalentes grandes, tais como, Cs^+ , NH_4^+ e Ag^+ quando utilizados para substituição parcial de H^+ (por exemplo, Cs^+) contribuem significativamente para o aumento da concentração de sítios ácidos na superfície do sólido [32]. Uma representação esquemática da estrutura do tipo Keggin pode ser observada na Figura 8a. A Figura 8b mostra a interação do íon Cs^+ com os grupos terminais $\text{W}=\text{O}$.

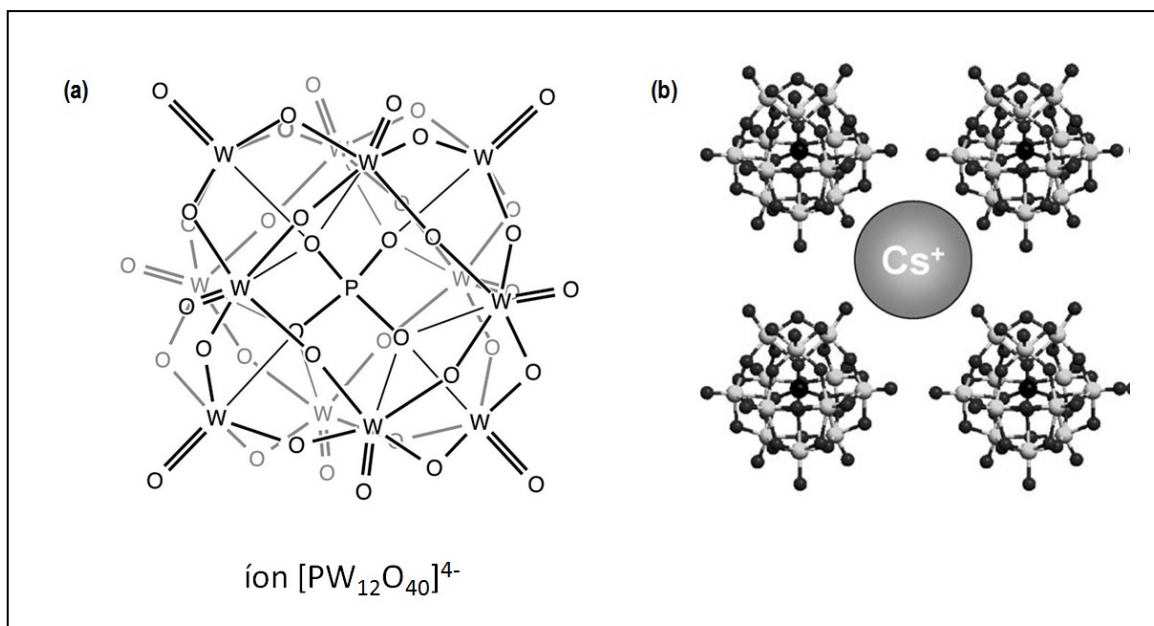


Figura 8: Representação esquemática da (a) estrutura tipo Keggin do íon $[PW_{12}O_{40}]^{4-}$ e (b) interação dos grupos terminais $W=O$ do ânion $[PW_{12}O_{40}]^{4-}$ com o cátion Cs^+ [32].

A fórmula geral dos HPAs é $H_3MX_{12}O_{40}$, onde M é o átomo central e X o heteroátomo. Tipicamente, M pode ser P ou Si, e $X = W$ ou Mo. Desta forma, heteropoliácidos contendo o heteroátomo Mo e átomo central Si com diferentes estruturas também são formados conforme o pH da solução é variado.

Desativação de catalisadores

O objetivo da pesquisa a respeito dos mecanismos de desativação de um catalisador é prevenir a sua degradação em processos industriais, tais como, no processamento de alimentos, devido à presença de inúmeros contaminantes ou no craqueamento catalítico de hidrocarbonetos, em que catalisadores, principalmente os zeolíticos, podem ter os sítios ativos presentes nos poros, desativados devido à inacessibilidade causada pelo entupimento com resíduos de carbono ou coque, oriundos dos hidrocarbonetos de partida, intermediários e produtos da reação.

Os mecanismos de desativação de catalisadores podem ser agrupados em seis categorias:

- (i) envenenamento;
- (ii) incrustação;
- (iii) degradação térmica;
- (iv) formação de vapor acompanhada de transporte;
- (v) reações vapor-vapor e/ou sólido-sólido;
- (vi) esmagamento por atrito.

Estes mecanismos de desativação podem ainda ser contemplados em três classes: de natureza química (i), (iv), e (v), mecânica (ii) e (vi) e térmica (iii). Cada um dos seis mecanismos básicos é definido brevemente na Tabela 1.

O envenenamento pode ser definido como a forte sorção de produtos ou impurezas nos sítios ativos dos catalisadores [33, 34]. Sendo assim, o envenenamento tem um significado operacional: para uma espécie agir como veneno é necessário considerar a sua força de interação, que deve ser maior que das demais espécies do meio de reação. Por exemplo, o O_2 pode ser um reagente na oxidação parcial do etileno a óxido de etileno na presença de um catalisador de prata, bem como um veneno na hidrogenação do etileno na presença de níquel. Além do bloqueio físico dos sítios, as espécies consideradas veneno podem induzir a mudanças na estrutura eletrônica ou geometria da superfície [35], o que pode interferir nas propriedades ácido/base dos catalisadores.

De fato, o princípio de Sabatier enuncia que a velocidade da reação é dependente da entalpia de adsorção das espécies reagentes sobre a superfície do sólido catalítico. A adsorção das espécies reagentes não deve ser fraca demais, pois não haveria condições para que a reação química ocorresse na superfície do sólido, e a adsorção dos produtos não deve ser forte demais, pois não seriam desorvidos da superfície do catalisador, causando seu envenenamento [5].

Tabela 1: Mecanismos de desativação de catalisadores [6].

Mecanismo	Tipo	Breve descrição/definição
Envenenamento	Químico	Fortes quimissorções de espécies nos sítios ativos, eventualmente bloqueando os sítios para reações catalíticas.
Incrustação	Mecânico	Deposição física de espécies oriundas da fase fluido sobre a superfície catalítica e nos poros.
Degradação térmica	Térmico	Perda da área superficial ativa e da área de suporte induzida termicamente e reações fase ativa-matriz.
Formação de vapor	Químico	Reação da fase gasosa com a fase cataliticamente ativa para produzir compostos voláteis.
Reações vapor-sólido e sólido-sólido	Químico	Reações de fluido, matriz ou promotor com a fase catalítica produzindo fase inativa.
Esmagamento por atrito	Mecânico	Perda da área superficial interna devido ao esmagamento induzido das partículas catalíticas.

De forma ilustrativa, a Figura 9 mostra o comportamento de diversos metais imobilizados em grafite avaliados como espécie ativa na reação catalítica da síntese da amônia pelo processo Haber-Bosch. O gráfico resultante, do tipo vulcano, torna evidente a elevada atividade dos metais rutênio (Ru), ósmio (Os) e ferro (Fe), e a baixa atividade catalítica dos demais metais, sendo que, os metais à esquerda, são capazes de dissociar a molécula do nitrogênio (N_2), mas incapazes de dessorver os átomos de nitrogênio formados devido à forte interação N-metal. Por outro lado, os metais à direita, são incapazes de dissociar a molécula do N_2 , pois apresentam elevado percentual de

preenchimento dos orbitais d, diminuindo sua acidez de Lewis, sendo pouco reativos à presença da molécula do N_2 .

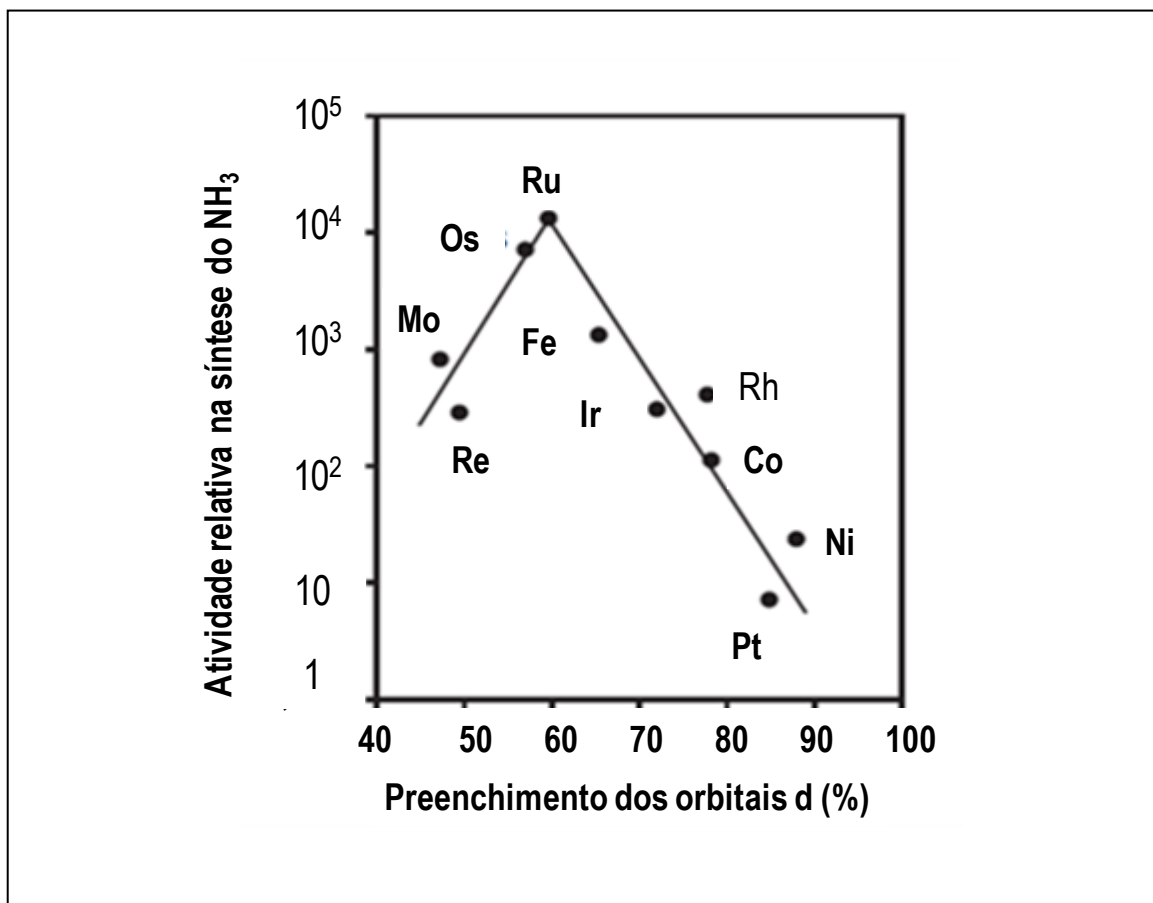


Figura 9: Atividade catalítica de vários metais imobilizados em grafite para na síntese da amônia dependendo do preenchimento dos orbitais [5].

Desta forma, os catalisadores de processos heterogêneos são constantemente avaliados quanto a sua capacidade de reciclagem, sendo um ponto fundamental até mesmo na viabilidade de sua aplicação em processos industriais. O estudo da reciclagem permite avaliar o grau de robustez dos catalisadores durante o processo catalítico, principalmente quanto a sua atividade catalítica, a qual pode ser drasticamente prejudicada pelo processo da desativação química por envenenamento. Além disso, idealmente, os catalisadores de processos heterogêneos devem levar a altas conversões, conduzindo a formação de produtos específicos (seletividade). Nesse contexto,

conversão é a fração de moléculas do reagente transformada em moléculas do produto (sem considerar qual o produto formado). Seletividade para um produto P é a fração do reagente convertido em um produto P específico. Desta forma, tem-se que o rendimento de uma reação catalítica é dado por conversão x seletividade. Altas conversões em curto tempo de reação significam, por exemplo, reatores pequenos e mais seguros. De forma similar, alta seletividade significa menor quantidade de resíduos e unidades de separação dos produtos menores e menos custosas [36].

Uso de catalisadores na produção de energia renovável

Embora haja muita divergência a respeito do real caráter sustentável dos combustíveis renováveis obtidos a partir de fontes vegetais, tais como, oleaginosas, cana de açúcar e milho [37], os problemas energéticos envolvendo o meio ambiente e economia têm gerado crescente esforço da sociedade técnica/científica no sentido de estudar e estabelecer novas tecnologias nesta área [38, 39].

Os dois biocombustíveis mais utilizados no mundo são o etanol e biodiesel, sendo que no Brasil, o etanol é utilizado desde o final da década de 70, quando o governo brasileiro implementou o programa Pró-Álcool, em resposta a crise no mercado petrolífero que ocorria desde 1973 [40].

No ano de 2006, a produção mundial de etanol foi de 49,2 bilhões de litros, com os Estados Unidos liderando a produção com 18,1 bilhões de litros, a maior parte oriunda do milho, e o Brasil com 17,2 bilhões de litros, a maior parte oriunda da cana de açúcar. A produção mundial de álcool aumentou 20 % entre os anos de 2004 e 2006. Observa-se que novos esforços, concentrados principalmente nos EUA e na União Européia, têm sido realizados com o objetivo de aumentar novamente a produção para o período de 2012 e 2020 [41].

Outros combustíveis chamados renováveis têm sido estudados, mas é necessário que se avalie o seu verdadeiro caráter renovável, que envolve todas as etapas do

processo de produção, desde a obtenção e uso como combustível até a geração de resíduos de queima. Desta forma, o hidrogênio, gás combustível muito requisitado para uso em células combustível devido a sua queima “limpa”, uma vez que gera, na presença de O_2 , a água como produto, tem que ser profundamente analisado antes de ser considerado como uma alternativa ideal, pois, atualmente a maior parte da sua obtenção é a partir do petróleo, insumo não renovável. Além disso, o balanço energético pode ser desfavorável, pois nos atuais moldes para a sua obtenção consome-se quantidade de energia semelhante à quantidade de energia que o H_2 é capaz de fornecer como combustível [36].

No Brasil, o uso do biodiesel em mistura com o diesel mineral foi regulamentado, conforme o Decreto Lei 11.097/2005 e a Resolução da ANP N°. 42 de 24/11/2004. Desde então, vários esforços têm sido feitos no sentido de substituir gradativamente o diesel convencional por biodiesel. A nomenclatura da mistura diesel/biodiesel é feita utilizando-se a letra B seguida de um número que corresponde ao percentual de biodiesel na mistura. Então, têm-se as misturas B5 e B10, por exemplo, que contém 5 % e 10 % de biodiesel, respectivamente, em diesel do petróleo. Nesse sentido, a Prefeitura de Curitiba, vem utilizando biodiesel (B100, 100 % de biodiesel) em parte da sua frota de ônibus desde 2009, o que vem sendo objeto de estudo de diversas instituições de pesquisa e empresas da área, no sentido de monitorar as mudanças ocasionadas pelo uso de biocombustíveis [42]. A necessidade de implementar programas como estes, tem contribuído para o aumento da pesquisa de novos processos de obtenção de biodiesel principalmente através da pesquisa de novas rotas catalíticas. Desta forma, em escala mundial, desde o final da década de 1990, um grande número de catalisadores sólidos para a produção de biodiesel tem sido relatado na literatura, tais como, enzimas [43, 44], óxidos e oxossais [45-47], óxidos impregnados [48], complexos inorgânicos [49], hidróxidos duplos lamelares [50], zeólitas [51] e resinas fortemente trocadoras de ânions [52].

Nosso grupo de pesquisa investigou de forma inédita o uso de molibdato de sódio como catalisador para a metanólise do óleo de soja [53]. O molibdato de sódio anidro (Na_2MoO_4) alcançou altos rendimentos, 96,8 %, em termos de ésteres totais sintetizados, em condições relativamente brandas de reação. Utilizando catalisadores que atuam em meio heterogêneo como o molibdato de sódio, alguns problemas relacionados à perda parcial da massa por solubilização, após cada reação, devem ser solucionados, pois a fração dissolvida representa, além da necessidade de reposição da massa do catalisador em cada novo ciclo, contaminação dos ésteres e glicerina formados com quantidades significativas de espécies contendo molibdênio. Observou-se também que a solubilidade do Na_2MoO_4 em álcool metílico alcançou 3,2 mg/100mL a 65°C. Entretanto, reações realizadas na presença da fração solúvel do catalisador não levaram a qualquer conversão do óleo de soja mostrando que o catalisador investigado atua realmente em meio heterogêneo. A atividade catalítica do Na_2MoO_4 foi atribuída aos sítios ácidos de Lewis com origem nos ânions $[\text{MoO}_4^{2-}]$ presentes na superfície do sólido.

Além disso, recentemente um novo sistema catalítico foi proposto. Baseando em tungstato de sódio (Na_2WO_4) imobilizado em sílica obtida pelo processo sol-gel, os sólidos apresentaram atividade catalítica apreciável frente à transesterificação do óleo de soja, rendendo ésteres metílicos de alta pureza [54].

Biodiesel

A possibilidade do uso de óleos vegetais como combustível tem sido considerado desde o início do uso de motores do ciclo Diesel. Em 1911, Rudolph Diesel apresentou um motor baseado na ignição por compressão: o motor diesel. Uma grande variedade de combustíveis foi testada e, de acordo com o prefácio do livro *Thermodynamics* / (Chalkey, 1911) [55], Rudolph Diesel afirmou que a sua invenção poderia ser alimentada por óleos vegetais, corroborando com os ideais do governo francês, que incentivava o uso de óleos vegetais como combustível, na tentativa de promover o desenvolvimento agrícola em

países onde este tipo de motor fosse utilizado. Entretanto, diversas desvantagens do uso direto dos óleos vegetais *in natura* são atualmente conhecidas, tais como os de ordem mecânica (por exemplo, a geração de resíduos que causam o entupimento de partes do motor) e os de ordem ambiental (por exemplo, formação de acroleína, substância carcinogênica). Para resolver estas desconformidades, foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo vegetal em uma forma mais adequada ao uso como combustível. Assim, em meados do século passado, surgiram as primeiras propostas de modificação dos óleos vegetais através da reação de transesterificação, cujos objetivos eram os de produzir ésteres alquílicos que apresentassem melhores propriedades de ignição, menor ponto de fluidez, e menores valores de viscosidade e densidade específica em relação aos óleos vegetais [56].

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como os óleos vegetais, as gorduras animais e os óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, o biodiesel é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos derivados de óleos vegetais e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação dos triacilgliceróis (TAG), comumente com metanol ou etanol, ou ainda a partir da esterificação de ácidos graxos na presença de um catalisador ácido ou básico [57, 58] ou enzimático [59] (Figura 10).

Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados com o tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel na matriz energética mundial, como nos casos do uso de: (a) óleos vegetais *in natura* quer puros ou em mistura; (b) bio-óleos, produzidos pelo craqueamento catalítico de óleos vegetais (pirólise) e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis, na câmara de combustão de motores do ciclo diesel [60]. Portanto, é importante frisar que, para os objetivos deste trabalho, biodiesel é tão

somente definido como éster monoalquílico de ácidos graxos, ou seja, o produto da esterificação e/ou transesterificação.

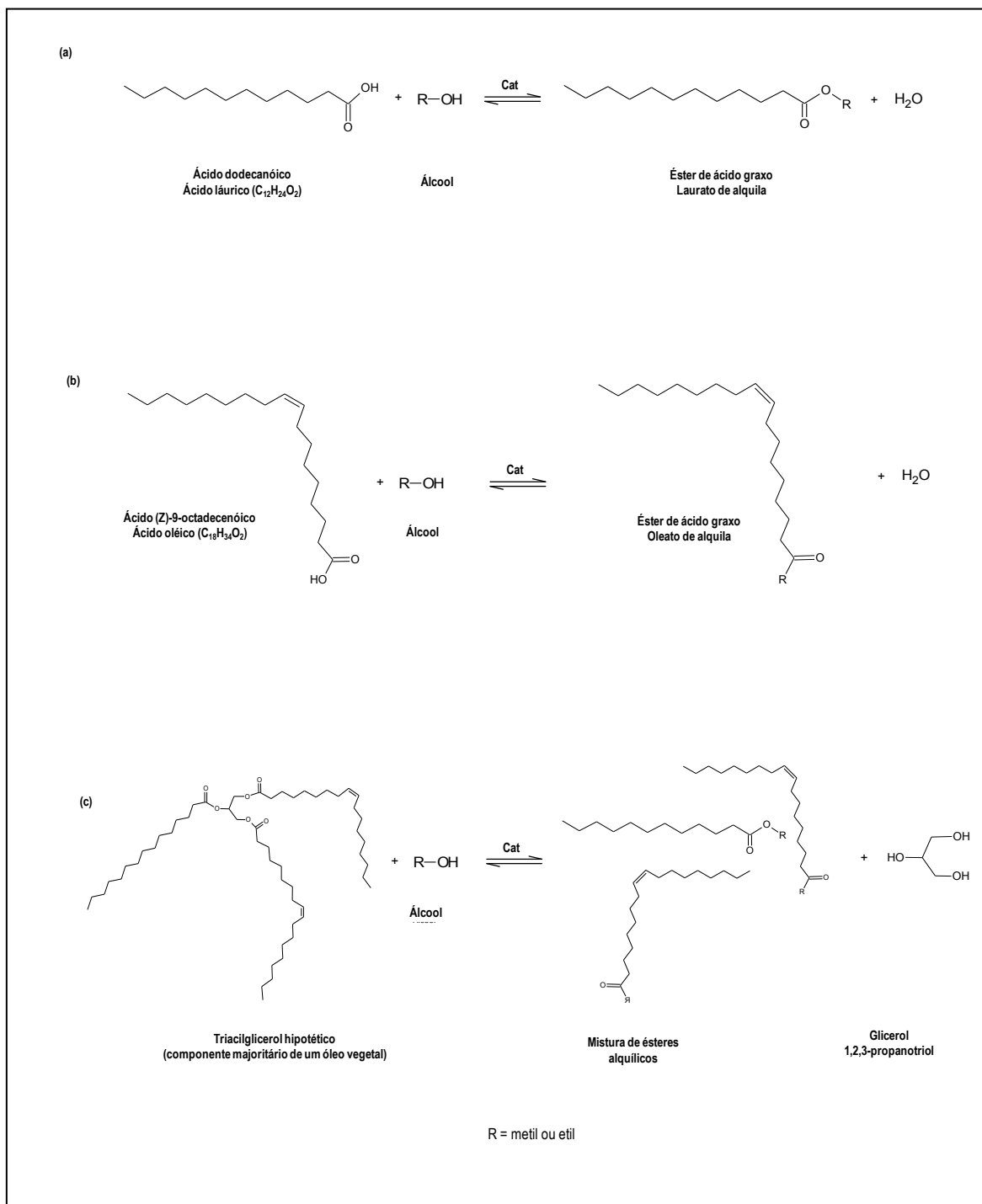


Figura 10: Reações de equilíbrio: (a) esterificação do ácido láurico, (b) esterificação do ácido oleico na presença de alcoóis de cadeia curta e (c) transesterificação do triacilglicerol para a produção de ésteres alquílicos (biodiesel).

O biodiesel é produzido através da esterificação e/ou transesterificação na presença de catalisadores apropriados. A estequiometria requer 1 ou 3 mol de álcool para a esterificação e transesterificação, respectivamente, para cada mol de ácido graxo ou triacilglicerol, respectivamente. No caso da transesterificação, o processo global corresponde a uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis, onde diacilgliceróis e monoacilgliceróis são produtos intermediários. O uso de catalisadores básicos homogêneos na esterificação é evitado, devido às reações paralelas de neutralização que resultam em sabão, sais de ácidos graxos que consomem parcialmente o catalisador.

A reação de transesterificação pode ser catalisada por espécies ácidas ou básicas, em processo homogêneo ou heterogêneo [61].

Embora a transesterificação usando processos catalíticos básicos convencionais permita altos níveis de conversão dos triacilgliceróis em seus ésteres correspondentes em pequenos tempos de reação, vários inconvenientes são encontrados: a recuperação da glicerina é difícil devido ao efeito surfactante dos sais de ácido graxo eventualmente formados; o catalisador tem que ser removido do produto; o resíduo aquoso oriundo do tratamento precisa ser destinado corretamente e a presença de ácidos graxos livres e água interferem fortemente no processo [62].

No sentido de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos que podem ser utilizados em meio heterogêneo têm sido propostos para as reações de esterificação e transesterificação. Os catalisadores para estes processos simplificam muito a separação e purificação dos co-produtos da reação, podem ser facilmente separados no final da reação por meio de simples centrifugação e também podem ser reutilizados. Além disso, o uso de catalisadores sólidos para processos heterogêneos não leva à produção de sabões via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triacilgliceróis [63], exceto em casos onde o catalisador básico sofre processo de lixiviação [64].

Vários métodos para a síntese de sólidos catalíticos adequados a processos heterogêneos podem ser aplicados, destacando-se aqueles em que a fase ativa é dispersa por impregnação em meio aquoso de sais solúveis ou por impregnação não aquosa de alcóxidos ou oxalatos em suporte na forma de óxidos, ou ainda pela troca iônica em sólidos que contenham contra íons como aluminossilicatos [65, 66]. O principal objetivo destes métodos é maximizar a região ativa do catalisador, constituída pela interface reagente/fase ativa/matriz [67]. Porém, nos métodos de síntese mais utilizados, como o da impregnação, a dispersão, a concentração da fase ativa, as propriedades estruturais e as texturais ficam limitadas pelas características da matriz.

O processo sol-gel apresenta-se como uma alternativa para aumentar a extensão e ao mesmo tempo modificar as propriedades do conjunto fase ativa/matriz [68]. O fato de se trabalhar com precursores líquidos e organossolúveis permite, em geral, o melhor controle da morfologia, homogeneidade (dispersão) e das propriedades estruturais e texturais do conjunto fase ativa/matriz.

Como pode ser visto nos exemplos citados previamente, vários sólidos catalíticos de processos heterogêneos vêm sendo testados nas reações de esterificação e transesterificação, principalmente com metanol e etanol. As principais dificuldades observadas no uso destes catalisadores estão associadas às elevadas temperaturas empregadas nos processos estudados. Em escala industrial, o custo relacionado à manutenção de temperaturas elevadas certamente acarretará aumento no preço final do biocombustível.

As reações selecionadas para a investigação da atividade dos catalisadores sintetizados neste trabalho foram as reações de esterificação e transesterificação de ácidos graxos e triacilgliceróis, respectivamente. Essa classe de reações é largamente utilizada na indústria para a produção de ésteres com moléculas de menor tamanho, os quais possuem as mais diversas aplicações. Entretanto, a atividade catalítica dos sólidos estudados aqui foi avaliada somente para o uso em reações que formem ésteres de alquílicos de tamanho adequado para o uso como biodiesel.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar novos compostos inorgânicos que possam atuar como catalisadores em meio heterogêneo na catálise de transesterificação de óleos vegetais e esterificação de ácidos graxos, de preferência utilizando materiais e métodos de baixo custo, para uma rota sintética que leve a altas conversões e obtenção de ésteres metílicos de alta pureza, sem a necessidade de se utilizar procedimentos de purificação comuns em processos homogêneos.

2.2. Objetivos Específicos

- Estudar o comportamento de sólidos ácidos ou básicos de Lewis e/ou Bronsted-Lowry imobilizados em matrizes inorgânicas inertes na transesterificação de óleos vegetais ou esterificação de ácidos graxos. Para tanto, os sólidos escolhidos deverão ser insolúveis ou muito pouco solúveis no meio de reação investigado e não devem sofrer lixiviação.
- Investigar as melhores condições de reação considerando os principais fatores envolvidos como tempo, concentração do catalisador, temperatura, pressão e razão molar álcool:óleo para a transesterificação ou álcool:ácido graxo para a esterificação.
- Sintetizar e caracterizar os catalisadores insolúveis no meio catalítico ou heterogeneizados em matrizes inorgânicas tornando-os insolúveis e adequados a atuarem em processos catalíticos heterogêneos, que apresentarem melhor atividade catalítica. Avaliar a possibilidade de recuperação destes catalisadores do meio de reação para posterior re-ativação e re-utilização em novas etapas de reação.

- Dentre os compostos catalíticos investigados (livres ou heterogeneizados), selecionar alguns compostos para o estabelecimento de condições adequadas para investigar o uso na produção de biodiesel em escala piloto, cujas dimensões serão estabelecidas de acordo com a disponibilidade das espécies catalíticas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Tabela 2: Reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Marca	Pureza
Óxido de molibdênio	Sigma-Aldrich	P.A.
Molibdato de sódio	Vetec	P.A.
Óleo de soja refinado	Liza	Grau alimentício
Ácido láurico	Vetec	P.A.
Ácido oleico	Sigma-Aldrich	P.A.
Ácido propiônico	Sigma-Aldrich	P.A.
Metanol	Carlo Erba	P.A. (sem qualquer tratamento)
Etanol	Quimis	P.A. (sem qualquer tratamento)
Tetraetilortosilicato	Fluka	P.A.
Hidróxido de sódio	Vetec	P.A.
Solução aquosa de amônia 28%	Synth	P.A.
Ácido clorídrico	Synth	P.A.
Ácido fluorídrico	Nuclear	Sol. 30 %
Ácido sulfúrico	Vetec	P.A.
Clorofórmio deuterado	Sigma-Aldrich	Espectroscópico
Fenolftaleína	Synth	P.A.
Biftalato de potássio	Synth	P.A.

Obs.: toda a água utilizada nos processos experimentais passou por processo de desionização utilizando o equipamento Elga Stat Maxima com resistividade de 18 MΩ cm.

3.2. Métodos

3.2.1. Síntese e caracterização do precursor contendo molibdênio

No âmbito deste trabalho, precursor contendo molibdênio se refere ao produto de baixa solubilidade resultante da dissolução do óxido de molibdênio em solução aquosa de amônia. A síntese do precursor contendo molibdênio foi realizada com algumas adaptações como descrito a seguir [69]: MoO_3 (10,01 g) foi tratado com 40,0 mL de solução aquosa de amônia 28% (m/v) à 80 °C até total dissolução e formação de uma solução de cor verde clara. Após resfriamento da solução a temperatura ambiente adicionou-se 300 mL de etanol e instantaneamente ocorreu a precipitação de um sólido branco, possivelmente o paramolibdato de amônio, na forma de pequenos cristais. Este sólido foi filtrado e lavado com etanol até total remoção do excesso de amônia. Em seguida o sólido foi tratado a 110 °C na estufa até peso constante (10,09 g). O teor de Mo foi determinado por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e o sólido caracterizado por difratometria de raios X (DRX).

3.2.2. Síntese e caracterização dos sólidos de sílica contendo Mo a partir do processo sol-gel

Após a caracterização do precursor, o processo sol-gel foi empregado na síntese dos sólidos de sílica contendo Mo a partir da hidrólise do TEOS em meio ácido ou básico, variando-se alguns parâmetros experimentais. Um procedimento típico de síntese através da rota ácida é apresentado de forma genérica a seguir: uma massa de precursor contendo Mo foi dissolvida em um volume adequado de solução 1,10 mol L⁻¹ de HCl. Em seguida a solução resultante foi adicionada a uma segunda solução formada por 10,0 mL de TEOS em 40,0 mL de álcool etílico mantida a 50 °C. A solução formada apresentou cor amarela de fraca intensidade e foi agitada durante 60 minutos. Após remoção da

agitação magnética, manteve-se a solução sob aquecimento constante a 80 °C. Com a gradativa evaporação do solvente, iniciou-se a formação do gel. Após a evaporação completa do solvente, o sólido (xerogel) foi formado e então completamente seco a 80 °C por 2 h sendo em seguida resfriado até temperatura ambiente e lavado com cerca de 200 mL de água desionizada para a remoção do Mo eventualmente não imobilizado. Finalmente, todos os sólidos, obtidos por este procedimento típico, foram tratados a 400 °C por 2 h, resfriados, armazenados e identificado como SM1, SM2 e SM3A, onde o algarismo introduzido na nomenclatura faz referência a quantidade de Mo adicionada e imobilizada (Tabelas 3 e 4), além do sólido de sílica sem a adição de Mo, antes de serem avaliados nas reações catalíticas de esterificação e transesterificação. A Figura 11 mostra o fluxograma simplificado das etapas 3.2.1 e 3.2.2 para a obtenção dos principais catalisadores estudados neste trabalho.

Tabela 3: Razão molar entre os compostos de partida utilizados na síntese dos sólidos catalíticos pelo processo sol-gel.

Amostra	Reagentes (mol)		
	H ₂ O/TEOS	H ₂ O/H ⁺	Mo (x10 ⁻⁴) ^a
SiO ₂	10	50	-
SM1	10	50	6,58
SM2	10	50	13,8
SM3A	20	50	50,1

^a Quantidade de Mo referente ao precursor quantificado previamente.

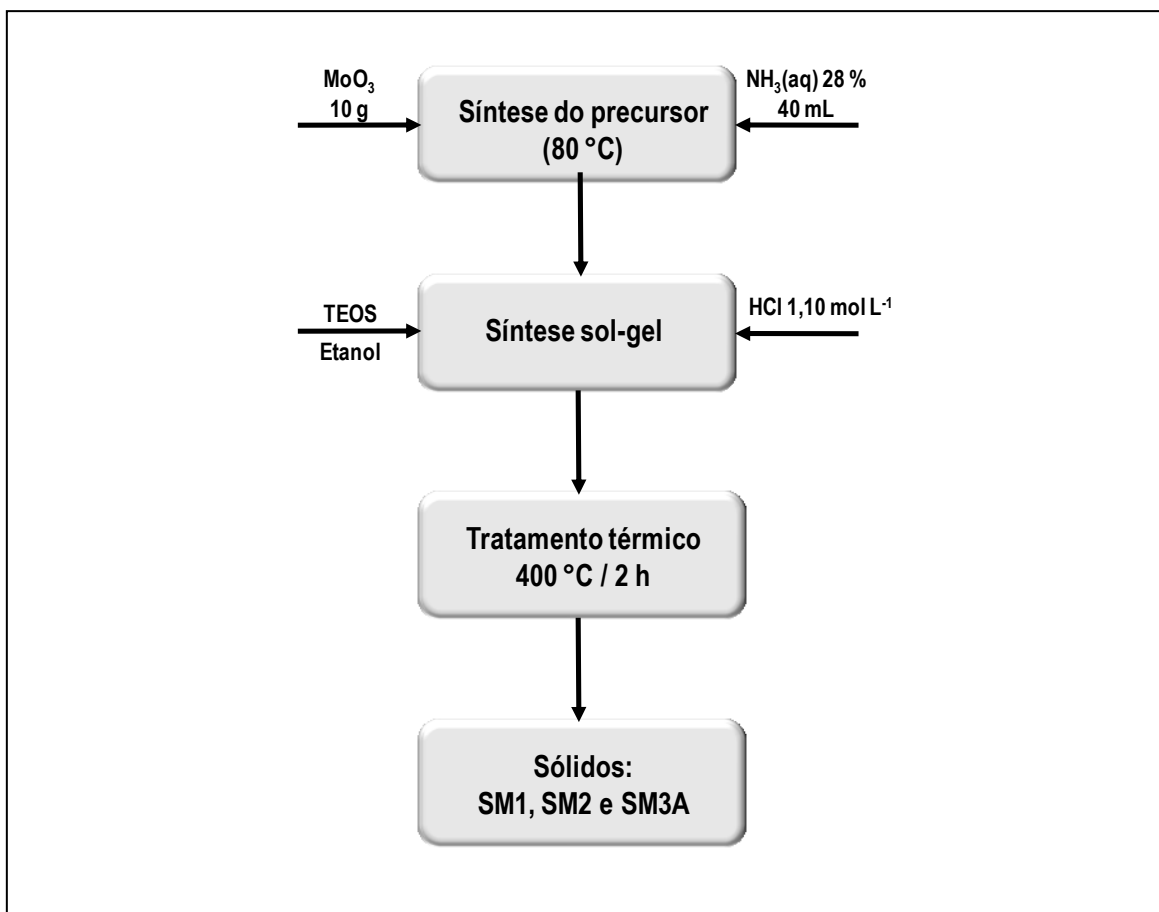


Figura 11: Fluxograma das etapas de síntese dos catalisadores sólidos.

3.2.3. Determinação do teor de molibdênio utilizando a técnica de ICP-OES

O teor de molibdênio nos sólidos sintetizados foi determinado com o auxílio de procedimentos típicos de abertura das amostras em condições drásticas. Da mesma forma, procedeu-se com o monitoramento da lixiviação do Mo dos sólidos durante as reações catalíticas com a determinação da concentração de Mo nas amostras dos ésteres sintetizados.

Amostras dos sólidos de sílica contendo molibdênio (aproximadamente 15 mg) foram colocadas em béquer de polipropileno e dissolvidas com 1,0 mL de HF 30 % (m/v) em banho-maria a 60 °C. Após a dissolução total da matriz de sílica, adicionou-se 1,0 mL de ácido nítrico concentrado e manteve-se o aquecimento para a total eliminação do HF

remanescente. Em seguida, adicionou-se mais 1,0 mL de HNO_3 concentrado para a redissolução do resíduo sólido de molibdênio formado ao final da digestão ácida da sílica. A solução foi filtrada em membrana de 0,45 micra e transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 10,00 mL, o qual foi completado com água desionizada. Finalmente, uma diluição com fator 1000 foi feita com a transferência de uma alíquota de 25,00 μL da amostra para um balão de 25,00 mL contendo 1,0 mL de HNO_3 concentrado. O balão foi completado com água desionizada e, em seguida, todas as amostras foram submetidas à análise quantitativa por ICP-OES.

Para o monitoramento da presença de molibdênio nas amostras dos produtos obtidos durante as reações catalíticas de esterificação e transesterificação, pesou-se aproximadamente 50 mg das amostras em béquer de 10 mL e adicionou-se 0,50 mL de H_2SO_4 concentrado. Em seguida, as amostras foram levadas a mufla onde foram submetidas ao tratamento térmico a 400 °C por 4 h. Após a oxidação total da matéria orgânica, o resíduo inorgânico referente a cada amostra, foi dissolvido em cerca de 5,0 mL de solução de HNO_3 50 % (v/v) e a solução resultante transferida para balões de 25,00 mL, os quais foram completados com água desionizada.

Além das amostras dos ésteres, foram analisadas soluções padrão com concentração de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 μg de Mo por litro. A solução padrão (50 $\mu\text{g L}^{-1}$) foi obtida pela dissolução de, aproximadamente, 50 mg do Na_2MoO_4 , tratado durante 2 h a 120 °C e resfriado em dessecador até temperatura ambiente, em um balão volumétrico de 100,00 mL e posterior diluição adequada com água desionizada. Soluções referência, na ausência dos íons $[\text{MoO}_4]^{2-}$, foram preparadas pela adição de 5,0 mL de solução HNO_3 50 % (v/v) em um balão de 25,00 mL e aferidas com água desionizada. Algumas soluções contendo amostras dos sólidos e dos ésteres foram contaminadas com um volume adequado da solução padrão de Na_2MoO_4 para monitoramento da resposta do equipamento às amostras analisadas.

3.2.4. Determinação da força e distribuição dos sítios ácidos

A força e distribuição dos sítios ácidos foram avaliadas por duas análises diferentes: espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TG). Antes das análises, as amostras dos catalisadores foram tratadas a 400 °C durante 1 h em forno do tipo mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de argônio para a ativação da superfície. Em seguida, os catalisadores foram transferidos para um balão de fundo redondo em um banho de silicone com temperatura na faixa de 120 - 140 °C em atmosfera de argônio onde a amostra do catalisador entrou em contato com os vapores da n-butilamina durante 1 h (Figura 12). Durante o tempo de contato, o sólido foi mantido sob agitação magnética vigorosa. Após isso, o sistema foi resfriado na presença do fluxo de argônio até temperatura ambiente e os catalisadores armazenados em frascos do tipo *ependorf*.

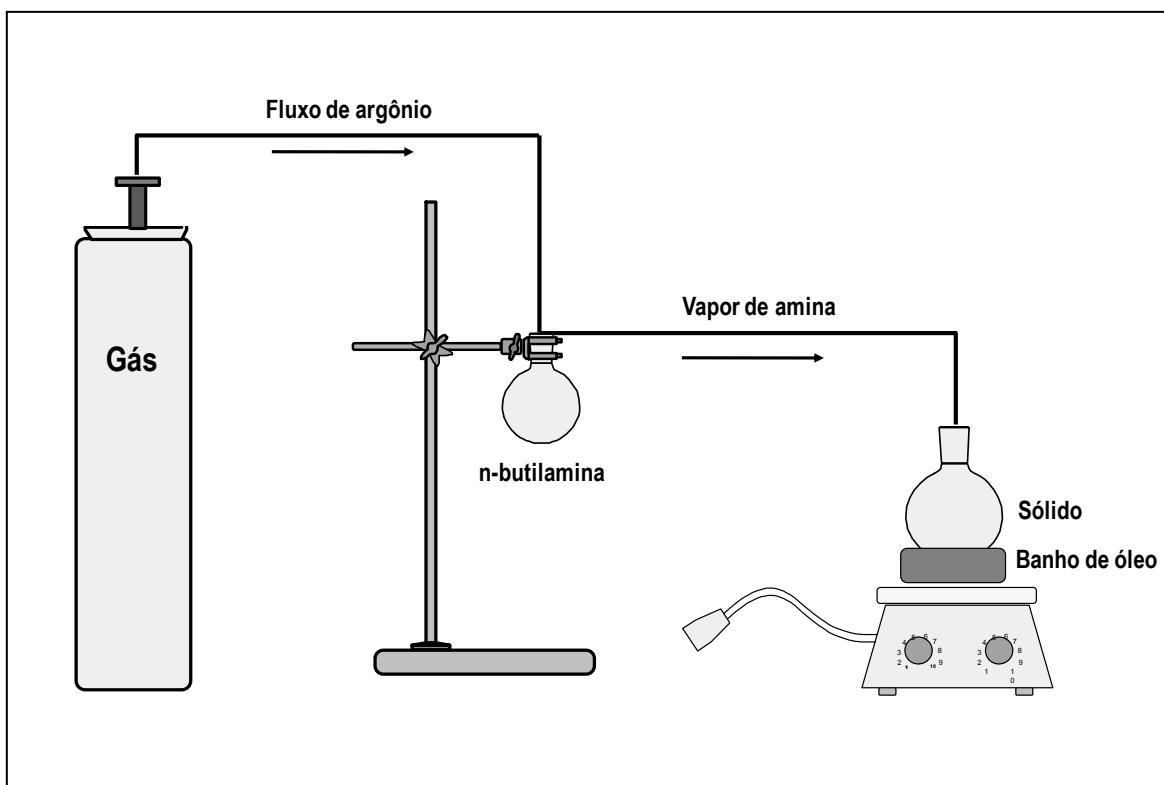


Figura 12: Esquema da aparelhagem utilizada no procedimento de adsorção da n-butilamina para posterior determinação da força e distribuição dos sítios ácidos.

3.2.5. Reações catalíticas

A atividade catalítica dos sólidos foi avaliada frente a reações de esterificação e transesterificação, em condições solvotérmicas, sob a pressão de vapor do álcool, determinada pela Equação de Antoine [70].

$$\log P = A - \left(\frac{B}{T + C} \right) \quad (1)$$

Onde: P = pressão de vapor do líquido, T = temperatura do líquido e A, B e C = constantes de Antoine para o líquido.

A Figura 13 mostra a dependência da pressão de vapor do álcool com a temperatura. As curvas foram obtidas pela aplicação da Equação 1 ao metanol e ao etanol em uma determinada faixa de temperatura que engloba as estudadas neste trabalho.

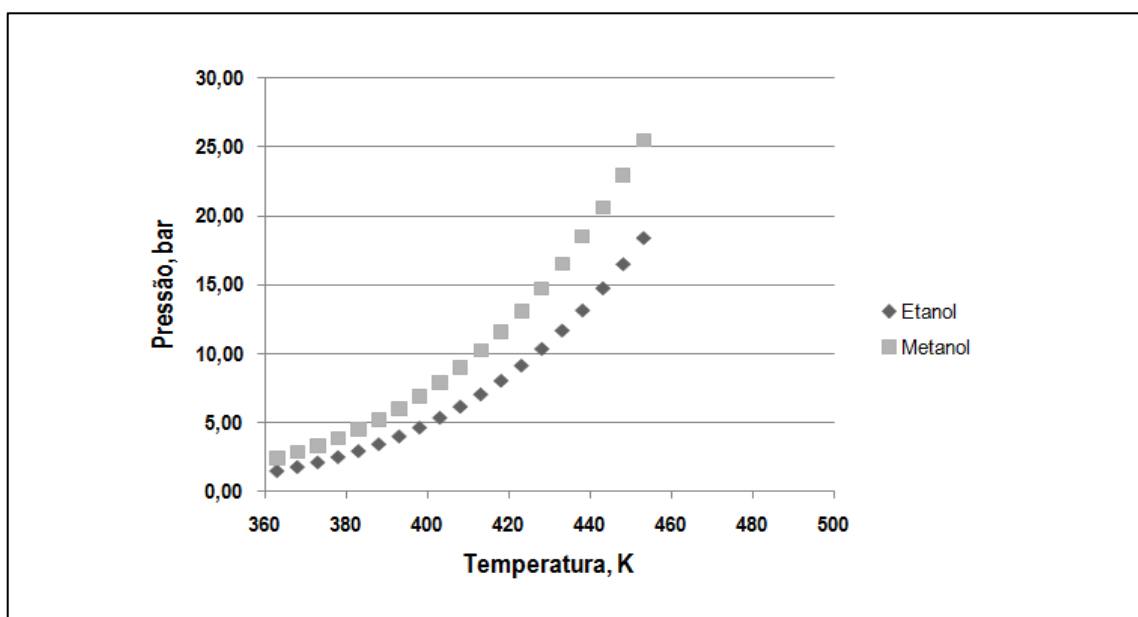


Figura 13: Dependência da pressão de vapor dos alcoóis utilizados neste trabalho com a temperatura.

Uma descrição geral das reações é dada a seguir: uma massa adequada do ácido graxo (ou óleo vegetal) foi transferida para um reator de teflon com capacidade para 20 mL juntamente com o volume adequado do álcool selecionado. Após a dissolução total do ácido graxo (no caso dos sólidos) ou mistura completa (no caso dos líquidos) no álcool, a massa do sólido catalítico foi adicionada e o sistema fechado hermeticamente em um compartimento de aço inox (Figura 14). O sistema foi mantido sob agitação magnética durante o tempo requerido em banho de óleo à temperatura de 120 °C. O início do tempo de reação foi contado após, aproximadamente 15 min, para estabilização da temperatura do sistema. Ao final da reação, o sistema foi resfriado e toda a mistura foi centrifugada para a separação do sólido. A fase líquida foi seca em evaporador rotatório e o excesso de álcool recuperado. Os sólidos foram lavados três vezes com etanol (5,0 mL) sob agitação mecânica, durante 10 min, secos, ativados a 120°C e submetidos a novas reações.



Figura 14: Sistema hermeticamente fechado utilizado nas reações catalíticas.

O grau de conversão dos produtos das reações de esterificação foi determinado da seguinte forma: pesou-se cerca de 50 mg da amostra do produto da reação em um erlenmeyer de 125 mL e dissolveu-se a amostra com 5,0 mL de etanol. Adicionou-se 3 gotas do indicador fenolftaleína em etanol a 1,0 % (m/v) e titulou-se com solução 0,01 mol L⁻¹ de NaOH, sob agitação constante, previamente padronizada com biftalato de potássio até a primeira cor rósea persistente. O grau de conversão foi calculado a partir da seguinte Equação:

$$\text{Conversão (\%)} = 100 - \text{acidez} = 100 - \left(\frac{V_{\text{NaOH}} \times [\text{NaOH}] \times M_{\text{Ácido}}}{m_{\text{Éster}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

V_{NaOH} = volume da solução NaOH (L);

$[\text{NaOH}]$ = concentração molar da solução NaOH;

$M_{\text{Ácido}}$ = massa molar do ácido utilizado (g mol⁻¹).

$m_{\text{Éster}}$ = massa da amostra do éster (g).

O produto das reações de transesterificação foi analisado por ¹H RMN em CDCl₃ utilizando TMS como padrão interno. O grau de conversão dos TAG na mistura de ésteres alquílicos foi determinado pela razão entre o sinal na região de 3,66 ppm (referente aos hidrogênios dos grupos metoxila dos ésteres formados) e o sinal na região de 2,30 ppm (referente aos hidrogênios dos grupos -CH₂- presentes nas moléculas dos TAG e permanentes durante a transesterificação), de acordo com a equação abaixo [71]:

$$\text{Conversão em ésteres (\%)} = \frac{A_1/3}{A_2/2} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

A_1 é a área do sinal equivalente aos hidrogênios do grupo metoxila na região de 3,66 ppm e A_2 é a área do sinal equivalente aos grupos $-CH_2-$ na região de 2,30 ppm pertencentes aos TAG.

Um fluxograma simplificado da etapa das reações catalíticas pode ser observado na Figura 15.

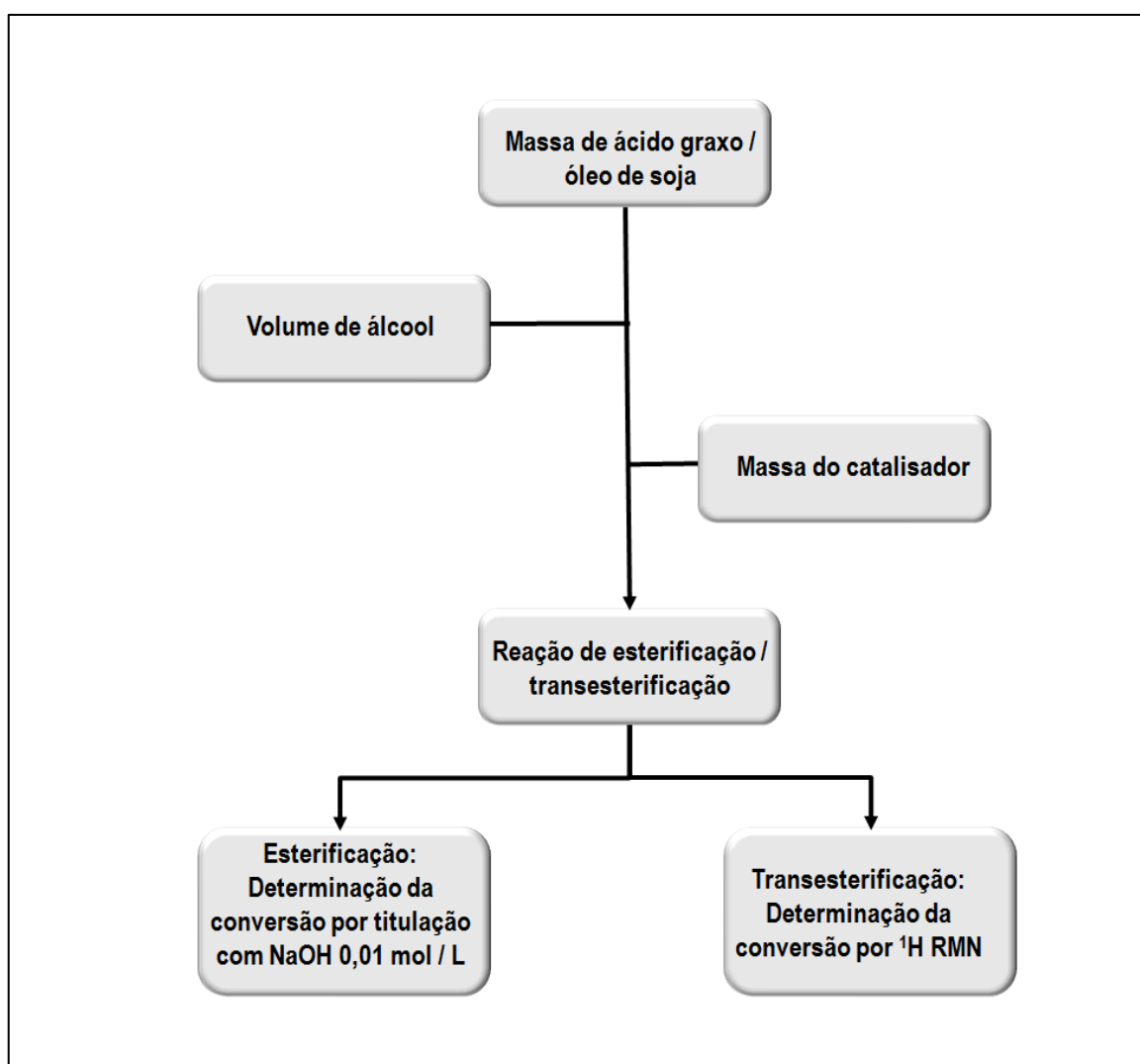


Figura 15: Fluxograma das reações de catálise.

3.3. Técnicas e equipamentos

3.3.1. Difractometria de raios X

Para as medidas de difração de raios X, a amostra de cada sólido foi acomodada em uma placa de vidro adequada. As medidas foram realizadas no modo reflexão dentro da faixa $3 - 50^\circ$ (2θ), utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 30 mA (Cu-K α $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) com uma taxa de aquisição de $2^\circ/\text{min}$. Equipamento disponível no Laboratório do Grupo de Química dos Materiais no Departamento de Química da UFPR.

3.3.2. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

As medidas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X foram realizadas em um equipamento VG ESCA 3000 com pressão base de 2×10^{-10} mbar. A radiação empregada foi a do Mg K α (1253,6 eV) e a resolução dos dados adquiridos foi de 0,8 eV. A energia foi calibrado utilizando o nível de Fermi e o orbital 1s do carbono a 284 eV. Os espectros foram normalizados para uma intensidade máxima após a subtração dos ruídos de fundo. Equipamento disponível no Laboratório de Sólidos e Interface vinculado ao Departamento de Física da UFPR.

3.3.3. Análise das propriedades texturais

A área superficial específica e o tamanho médio dos poros dos catalisadores foram determinados aplicando os métodos BET [72] e BJH [73], respectivamente, às correspondentes isotermas de adsorção de N₂ a 77K, as quais foram obtidas em um analisador de adsorção Micrometrics ASAP 2020. As amostras (0,2 g) foram previamente

degaseificadas pelo tratamento a 180 - 200 °C até a pressão do sistema atingir 10 µmHg. Equipamento disponível no Laboratório Grupo Sol-Gel, na Universidade de Franca, SP.

3.3.4. Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

A ICP-OES foi utilizada para a determinação do teor de Mo em todos os sólidos, incluindo os oriundos das reações de reciclagem. Esta análise foi realizada em um espectrômetro Thermo Scientific iCAP 6500. A concentração de Mo foi determinada pelo uso de uma curva de calibração externa a partir de soluções do padrão Na_2MoO_4 e de ítrio como padrão interno. Equipamento disponível no Laboratório de Química Ambiental, no Departamento de Química da UFPR.

3.3.5. Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier e análise térmica gravimétrica

As análises por FTIR das amostras contendo a n-butilamina foram realizadas em um espectrofotômetro Bio-Rad FTS 35000GX spectrophotometer com discos de KBr misturados às amostras. A proporção mássica amostra/KBr foi mantida em 1:150, utilizando sempre KBr previamente seco. Os experimentos foram realizados no modo transmitância na faixa de 400 - 4000 cm^{-1} , com a resolução de 2 cm^{-1} e acúmulo de 16 scans.

As análises termogravimétricas foram simultaneamente conduzidas em um analisador térmico 2100 da Instruments SDT Q600 com DTA–TG simultâneos. As análises foram realizadas em atmosfera de N_2 , com a taxa de aquecimento igual a 20 °C/min, de 25 a 1000 °C. Equipamento disponível no Grupo Sol-Gel, da Universidade de Franca, SP.

3.3.6. Análise dos ésteres por ressonância magnética nuclear de hidrogênio

As análises por ^1H RMN foram realizadas em um espectrômetro Bruker modelo ARX-400 de 400 MHz com CDCl_3 contendo TMS. Aproximadamente 50 mg da amostra do produto das reações de transesterificação foi transferida para um tubo adequado juntamente com o solvente deuterado. Equipamento disponível no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da UFPR.

3.3.7. Análise dos sólidos por microscopia eletrônica

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em baixa resolução foram conduzidas nos equipamentos JEOL 5190 e JEOL JSM-6360LV, operando a 15 keV. As análises de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) foram conduzidas nos equipamentos JEOL/JEM 1200 EXII operando a 120 kV. Uma pequena quantidade de amostra foi posicionada em um suporte e após o processo de metalização (depósito de uma pequena quantidade de pó de ouro sobre as amostras), as amostras foram analisadas no modo *scan*. Equipamentos disponíveis no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

3.3.8. Análise dos sólidos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

As análises foram realizadas em um espectrômetro EPR BRUKER ESP 300E (concavidade padrão: 4102-SP, frequência da banda X, 9,5 GHz), em temperatura ambiente e 77 K (usando N_2 líquido). Equipamento disponível no Laboratório de Ressonância Paramagnética Eletrônica do Departamento de Química da UFPR

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização dos sólidos de sílica contendo Mo

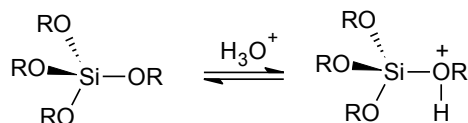
O precursor contendo molibdênio foi sintetizado a partir da dissolução do óxido de molibdênio em meio fortemente básico de solução de amônia aquosa sob aquecimento. Após o tratamento adequado o resultado foi um sólido branco cristalino de estrutura semelhante ao paramolibdato de amônio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, [74]. Esta rota sintética é justificada por dois motivos principais: primeiro pela necessidade de evitar a presença de íons termicamente estáveis, tais como Na^+ e K^+ que, mesmo após tratamento térmico a elevadas temperaturas (i.e. 400 °C), podem estabilizar na fase óxido e apresentar alguma contribuição na catálise de esterificação e transesterificação devido ao seu pronunciado caráter básico [75], comprometendo a investigação dos sistemas de molibdênio e, segundo, pela possibilidade de criar sítios ácidos de Bronsted-Lowry após a eliminação dos íons NH_4^+ com o tratamento térmico dos sólidos [27].

O processo sol-gel foi empregado na obtenção dos sólidos de sílica contendo molibdênio. As vantagens deste método estão associadas à homogeneidade, às baixas temperaturas de reação e à possibilidade de controle da morfologia das partículas resultantes [76]. Desta forma é possível aumentar o grau de dispersão das espécies imobilizadas e modular as propriedades do conjunto formado pela fase ativa e pela matriz [77], inclusive melhorando sua interação, o que pode minimizar o processo de lixiviação ou inativação dos sítios formados pela espécie cataliticamente ativa [78].

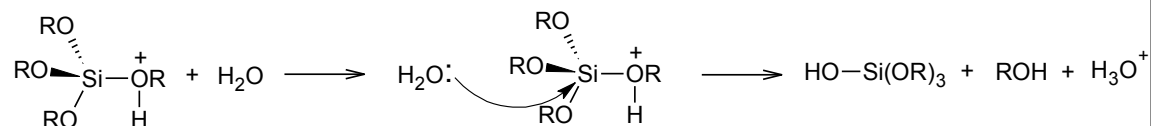
Neste trabalho, somente a rota ácida permitiu níveis detectáveis de Mo contido no sólido catalítico. Os sólidos sintetizados na presença de catalisadores básicos apresentaram teor de Mo abaixo do limite de quantificação dos métodos utilizados. Desta forma, os sólidos obtidos por catálise básica não foram avaliados neste trabalho. O motivo pelo qual a catálise ácida rendeu sólidos contendo Mo, possivelmente está associado às espécies intermediárias produzidas durante a etapa de hidrólise do TEOS

(Figura 16). Nesta etapa, ocorre a protonação do grupo alcóxido seguida de um ataque nucleofílico da molécula de água, formando um intermediário penta-coordenado. A densidade eletrônica é retirada do átomo de silício, tornando-o mais susceptível ao ataque da água, realçando o caráter de grupo abandonador do alcóxido [79]. Sendo assim, um poliânion contendo Mo, com estrutura derivada do molibdato, tipicamente formado em condições ácidas [77], pode ter interferido no mecanismo da reação, desestabilizando o intermediário positivo, gerando estruturas do tipo siloxano contendo átomos de molibdênio intercalados (Si-O-Mo-O-Si). Por outro lado, parte dos poliânions podem ter tido um comportamento inerte durante a etapa de hidrólise e condensação do TEOS, ficando ocluídos nos interstícios da sílica, não participando da estrutura.

Hidrólise



Etapa 1: Protonação do grupo alcóxido em meio ácido.

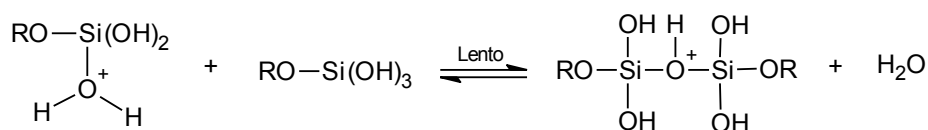


Etapa 2: Ataque nucleofílico da água ao átomo de silício. Etapa repetida mais duas vezes.

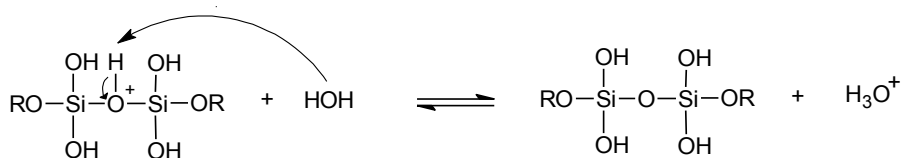


Etapa 3: Protonação do grupo hidróxido em meio ácido.

Condensação



Etapa 4: Condensação e formação da rede de sílica.



Etapa 5: Remoção do próton e regeneração do meio ácido.

Figura 16: Mecanismo proposto para a hidrólise e condensação ácida na formação de sílica pelo processo sol-gel, conforme o descrito na literatura [79-81].

Além disso, sabe-se que o óxido de molibdênio dissolvido em meio fortemente básico origina predominantemente ânions molibdato $[\text{MoO}_4]^{2-}$ estáveis. Conforme o pH é gradativamente acidificado, estes ânions são convertidos, finalmente, a “ácido molíbdico”, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (óxido de molibdênio hidratado), que precipita como sólido amarelo.

Entretanto, em faixas intermediárias de pH, ânions poliméricos (isopoliânions) são formados em questão de minutos e a sua composição é majoritariamente de octaedros de $[\text{MoO}_6]^{6-}$ conectados por tetraedros de $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Considera-se que o ânion formado majoritariamente, quando o pH da solução aquosa está abaixo de 6, é o heptamolibdato $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, tradicionalmente conhecido como paramolibdato. Ânions com 8 e 36 átomos de molibdênio são formados antes que o aumento da acidez acarrete a precipitação do óxido hidratado [77]. A formação sequencial destes isopoliânions pode ser observada na Figura 17.

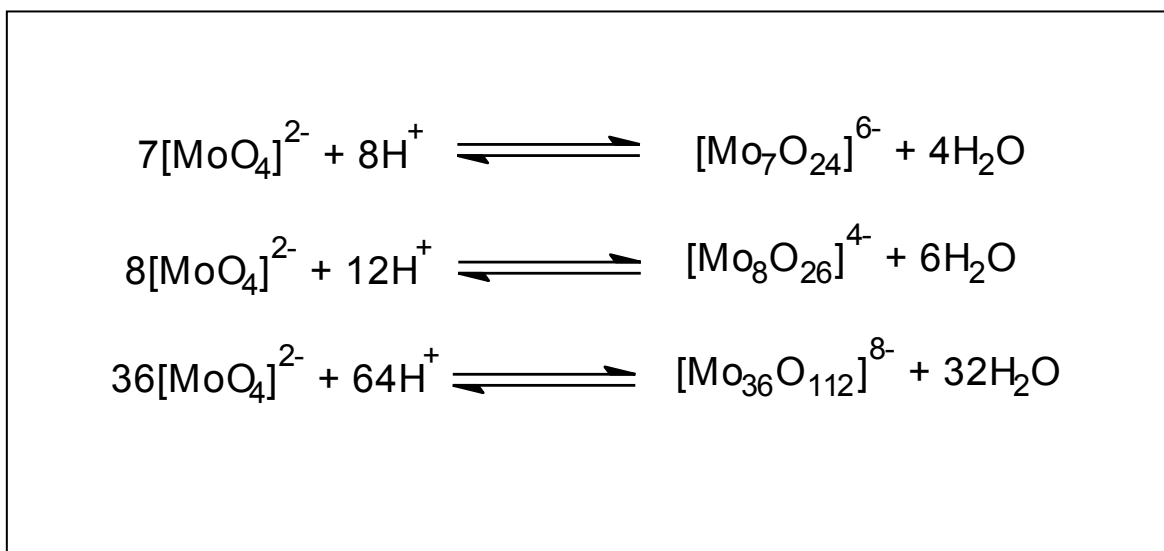


Figura 17: Formação dos isopoliânions de molibdênio dependendo do pH [77].

Desta forma, a síntese pelo processo sol-gel realizada em meio ácido parece ter favorecido a imobilização das espécies isopolianiónicas contendo Mo, ao contrário do que ocorre em meio básico, onde a predominância é de espécies aniônicas de menor tamanho e carga, tal como o ânion molibdato. Da mesma forma que a rota básica, o processo de imobilização por impregnação (aquele no qual o sólido de sílica previamente sintetizado é colocado sob agitação em uma solução aquosa contendo os íons de interesse) foi descartado uma vez que rendeu baixa imobilização de espécies de Mo e elevada taxa de lixiviação durante os testes catalíticos.

A Tabela 4 resume os parâmetros mais importantes utilizados na síntese dos sólidos de sílica neste trabalho, bem como o teor de molibdênio dos sólidos obtido a partir da análise por ICP-OES.

Durante os experimentos de reciclagem do catalisador, o sólido SM3A levou a formação dos sólidos SM3B e SM3C: o sólido catalítico denominado de SM3B refere-se ao sólido obtido após o primeiro uso do catalisador SM3A e o sólido SM3C, refere-se ao sólido obtido após o segundo uso do catalisador SM3A, ou seja o sólido resultante da utilização catalítica do sólido SM3B (o que será discutido posteriormente).

Como pode ser observado na Tabela 4, o aumento da quantidade de molibdênio adicionada na síntese sol-gel favoreceu o aumento do teor Mo nos sólidos sintetizados. O sólido catalítico SM1 apresentou o mais baixo teor de Mo (0,46 %) e o sólido catalítico SM3A que mostrou o mais alto teor (1,84 %). Essa tendência observada no teor de molibdênio certamente está ligada à disponibilidade de espécies de Mo durante as etapas de hidrólise e condensação da rede de sílica. Apesar disso, o aumento do teor de Mo não se mostrou proporcional ao aumento da quantidade de Mo adicionada através do precursor, fato indicado pela taxa de imobilização que diminuiu de 25 para 13 % nos sólidos SM1 e SM3A, respectivamente. Desta forma, a imobilização das espécies de Mo alcançou um nível máximo, nas condições experimentais desenvolvidas aqui, que deve depender da capacidade de incorporação de Mo pela rede de sílica, e isto está de acordo com as leis de Fick [82], principalmente com o decréscimo do pH, o que favorece a formação de estruturas isopolianiónicas cada vez maiores. Além disso, o aumento da razão molar $H_2O/TEOS$ pode ter contribuído para o decréscimo da imobilização das espécies de Mo, devido ao fator diluição que prejudica o contato entre as espécies reagentes [83]. A razão molar $H_2O/TEOS$ foi mantida relativamente elevada em todos os experimentos devido à baixa solubilidade do precursor contendo Mo. A elevada proporção de água não foi prevista com o fim de ajustar as características do material formado.

Tabela 4: Razão molar entre os compostos de partida utilizados na síntese dos sólidos catalíticos pelo processo sol-gel. Resultados obtidos por ICP-OES.

Amostra	Reagentes (mol)			Taxa de imobilização (%)	Teor de Mo (%) ^b
	H ₂ O/TEOS	H ₂ O/H ⁺	Mo (x10 ⁻⁴) ^a		
MoO ₃	-	-	-	-	98,3
Precursor	-	-	-	-	76,4
SiO ₂	10	50	-	-	-
SM1	10	50	6,58	25	0,46
SM2	10	50	13,8	19	0,72
SM3A	20	50	50,1	13	1,84

^a Quantidade de Mo referente ao precursor quantificado previamente. ^b Variação máxima encontrada nas medidas por ICP-OES $\pm 0,85$ %.

O sólido precursor de molibdênio preparado apresentou teor de Mo igual a 76,4 %, mais alto do que o teor esperado para compostos tais como o heptamolibdato de amônio, (NH₄)₆Mo₇O₂₄, (teor de Mo igual a 49 % em massa) e molibdato de amônio, (NH₄)₂MoO₄, (teor de Mo igual a 57 % em massa), indicando que as condições de síntese favoreceram a formação de um sólido precursor de estrutura complexa com alto teor de Mo.

A Tabela 5 apresenta as informações referentes às replicas das amostras dos sólidos SM1, SM2 e SM3 submetidas à análise por ICP-OES.

Tabela 5: Dados coletados para a análise dos sólidos por ICP-OES.

	Amostras								
	SM1			SM2			SM3		
M1 (mg)	82,6			173,2			628,8		
M2 (mg)	63,1			132,3			480,4		
M3 (g)	3,4568			3,5110			3,5014		
Réplicas	A	B	C	A	B	C	A	B	C
M4 (mg)	14,8	15,9	16,8	13,2	14,7	15,6	11,7	12,2	12,6
L (µg/L)	6,8	7,3	7,7	9,5	10,5	11,2	21,5	22,4	23,2
T (g/100g)	0,43	0,47	0,49	0,64	0,71	0,76	1,78	1,85	1,92
I (g/100g)	23,8	25,6	26,9	17,0	18,8	20,1	12,9	13,5	14,0

M1 = massa do precursor; M2 = massa de Mo (considerando teor médio de 76,4 % no precursor); M3 = massa de sólido obtido na síntese sol-gel; M4 = massa da amostra pesada para a digestão ácida; L = leitura obtida por ICP-OES; T = teor de Mo no sólido; I = imobilização de Mo no sólido. Coeficiente de correlação linear (R) da curva de calibração externa com Na_2MoO_4 = 0,9964.

A Figura 18 mostra os difratogramas de raios X dos sólidos preparados. O sólido precursor de molibdênio (Fig. 18c) apresentou seus principais picos de difração em 14,020 e 26,722° de 2 θ . De acordo com o banco de dados JCPDS, a estrutura cristalina do precursor é similar ao heptamolibdato de amônio [74], entretanto, contendo uma elevada proporção atômica Mo/O.

O MoO_3 utilizado como fonte de Mo (Fig. 18a) apresentou um padrão de raios X com os principais picos em 12,868 °; 23,408 °; 25,788 °; 27,408 ° e 39,068 ° de 2 θ , correspondente aos planos de difração 001, 101, 002, 011 e 102 respectivamente, típico de um sistema cristalino monoclinico do MoO_3 [84].

A sílica sintetizada pelo processo sol-gel na ausência do precursor contendo molibdênio (sólido controle), exibiu um halo amorfo típico da sílica amorfa [85], com um máximo localizado entre 15 e 30 ° de 2θ (Fig. 18b).

Os sólidos catalíticos SM1 e SM2 (baixo teor de Mo), não mostraram qualquer pico detectável, o que pode ser atribuído ao alto grau de dispersão das espécies de Mo imobilizadas (Fig. 18d-e). Apesar da baixa intensidade, o sólido catalítico SM3A mostrou alguns picos bastante semelhantes ao perfil do MoO_3 (Fig. 18f), indicando que o alto teor de Mo e o tratamento térmico a 400 °C podem ter favorecido a formação de microcristais de MoO_3 sobre a superfície da sílica [86].

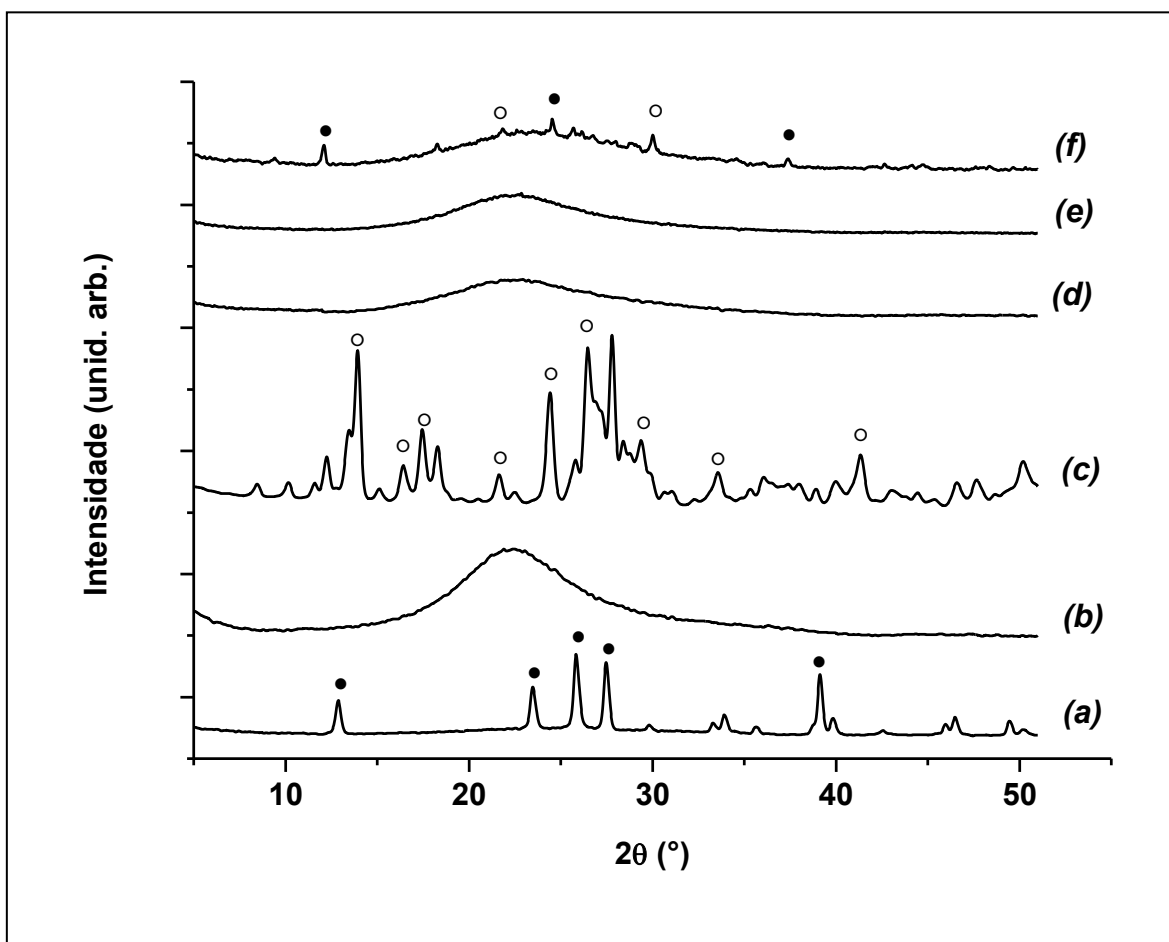


Figura 18: Difratomogramas de raios X dos sólidos (a) MoO_3 , (b) sílica (sólido controle), (c) precursor, (d) SM1, (e) SM2 e (f) SM3A. ● MoO_3 e ○ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A Figura 19 apresenta os espectros de XPS na região 3d para o Mo. Depois do tratamento matemático para deconvolução dos picos, foi possível observar o aparecimento de dois picos relacionados à energia de ligação dos orbitais $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ do Mo em aproximadamente 232,7 e 235,7 eV, respectivamente.

De acordo com Plyuto, a definição dos espectros pode ter sido comprometida pela baixa concentração de Mo nas amostras, mas ainda é possível observar que os resultados estão de acordo com aqueles relatados previamente para espécies oxo-molibdênio imobilizadas em alto estado de oxidação. [87]. De fato, a intensidade do sinal aumenta da amostra SM1 (Figura 19a) para a amostra SM3A (Figura 19c). Tipicamente, a energia de ligação do MoO_3 aparece em 231,7 eV ($3d_{5/2}$), uma região com energia menor do que 232,7 eV [88].

O deslocamento para região de mais alta energia em relação ao padrão de MoO_3 detectado nos espectros de todos os catalisadores sintetizados é devido a forte interação entre as espécies oxo-molibdênio e os grupos hidroxil da matriz de sílica.

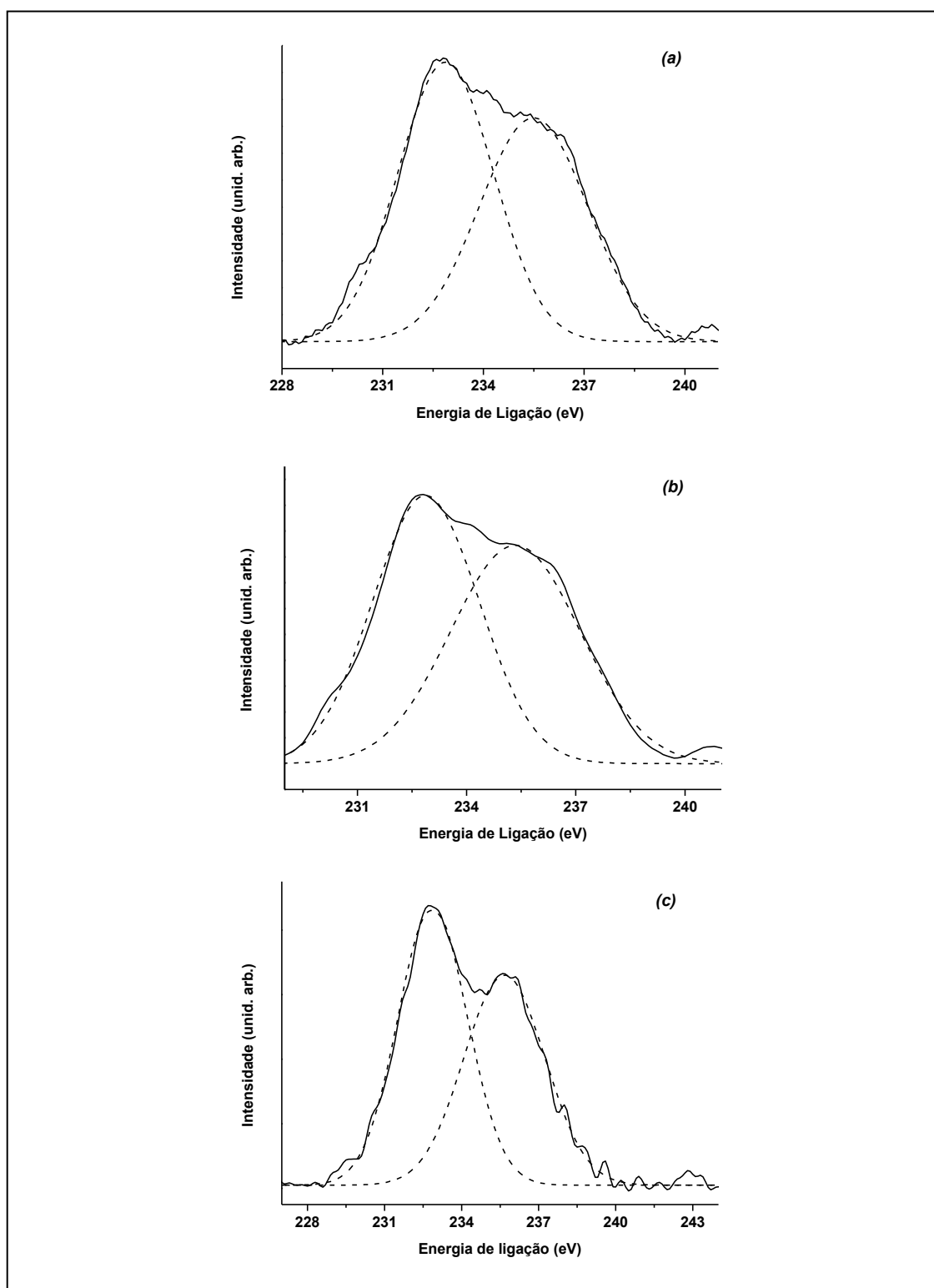


Figura 19: Espectros de XPS da região 3d do Mo dos sólidos (a) SM1, (b) SM2 e (c) SM3A. Linha cheia, espectro experimental e linha pontilhada espectro resultante da deconvolução.

O estado de oxidação do metal imobilizado na sílica é extremamente importante para esta classe de reações. De acordo com a Figura 19, a presença de molibdênio no mais alto estado de oxidação, de forma estável, contribui para a explicação da acidez de Lewis destes sistemas (a ser discutido posteriormente), o que está relacionado à alta razão carga/raio do metal e à estabilização dos pares eletrônicos oriundos da espécie doador π , como é o caso dos grupos carboxila e carbonila presentes nas moléculas de triacilglicerol e ácidos graxos ou de moléculas de alcoóis atuando como grupo nucleófilo [36].

A Tabela 6 apresenta algumas características texturais dos sistemas sintetizados. O sólido sintetizado na ausência de Mo apresenta área superficial compatível com resultados relatados anteriormente [89]. Os catalisadores SM1 e SM2, que apresentaram os mais baixos teores de Mo, possuem área superficial mais elevada, aproximadamente 40 vezes maior do que o valor encontrado para o sólido SM3A. O catalisador SM3A apresentou diâmetro médio de poro em torno de 13,3 nm, maior do que para os demais catalisadores estudados SM1 e SM2, em torno de 6,0 nm.

Tabela 6: Resultados de análise textural dos sólidos preparados.

Amostra	Área superficial específica (m²/g)	Diâmetro de poro médio (nm)	Volume de poro (cm³/g)
SM1	434	5,7	0,62
SM2	410	6,0	0,62
SM3A	14	13,3	0,045
SiO ₂	480	7,5	0,65

Área superficial determinada pelo método BET e tamanho de poro pelo método BJH.

No entanto, os catalisadores mostraram uma grande variação da distribuição de tamanho dos poros (Figura 20), incluindo uma importante contribuição de poros de grande diâmetro, no caso do SM3A, cerca de 60 nm, que representa um sólido

macroporoso [90]. Estes resultados são consistentes com as isotermas de adsorção dos catalisadores (Figura 21), já que as amostras SM1 e SM2 apresentaram isotermas do Tipo-IV, que são características de materiais mesoporosos (tamanho de poro entre de 2 a 50 nm), enquanto a isoterma da amostra SM3A foi do Tipo-II, característica de materiais macroporosos (tamanho de poro maior do que 50 nm). As isotermas do Tipo-II também podem ser relacionadas a materiais não porosos, mas a distribuição de tamanho dos poros da amostra SM3A, Figura 20c, mostra que este não é o caso. Além disso, a isoterma da amostra SM3A não mostrou histerese, típico de sólidos com alta dispersão do tamanho de poros. As isotermas dos sólidos SM1 e SM2 mostraram histerese H1, evidenciando porosidade ordenada, sendo os poros de tamanho e forma ordenados (no caso do tamanho, a hipótese pode ser confirmada pela respectiva distribuição do tamanho de poros) (Figura 20a e 20c) [90-92].

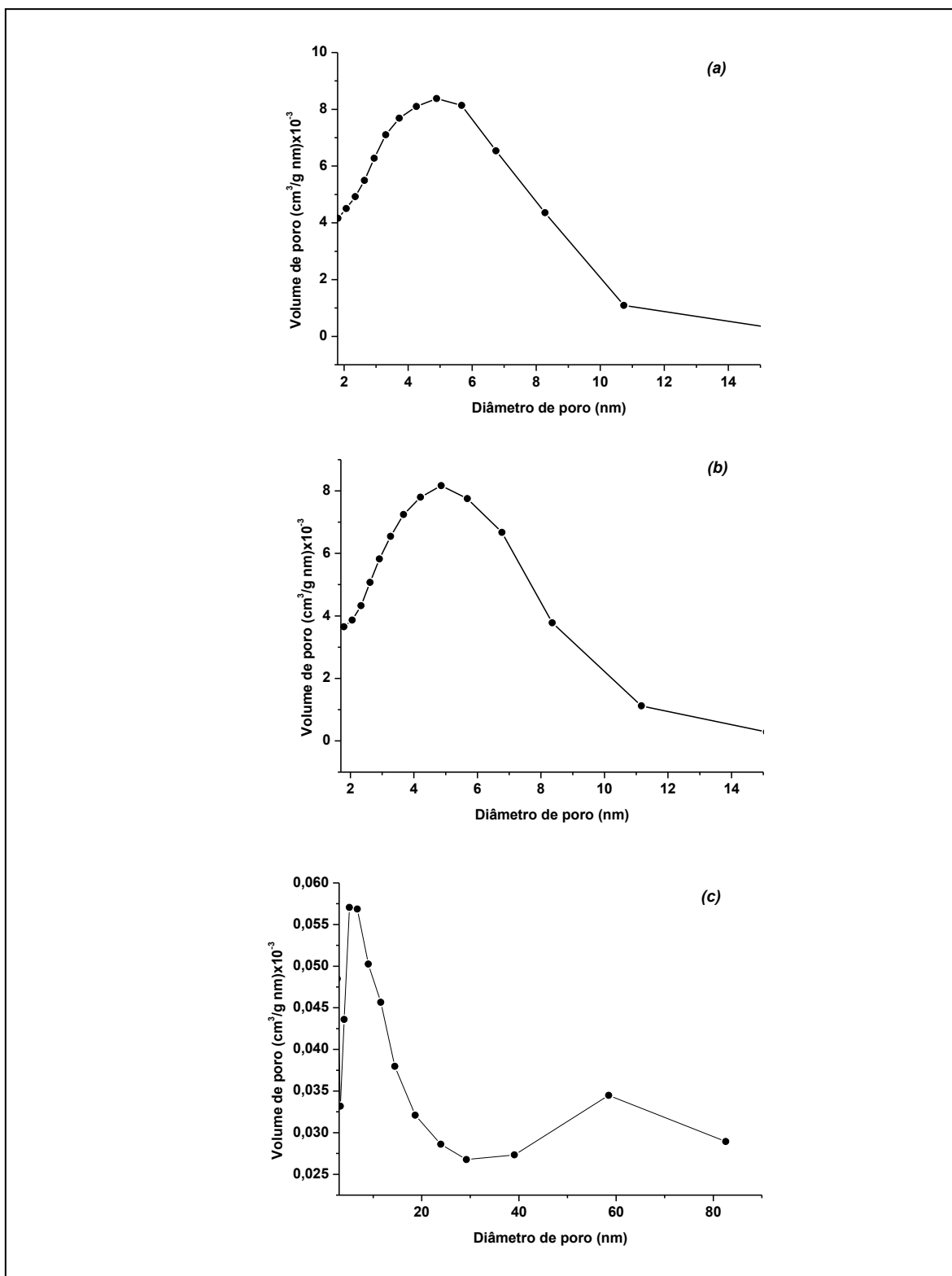


Figura 20: Distribuição do tamanho dos poros dos sólidos (a) SM1, (b) SM2 e (c) SM3A sintetizados pelo processo sol-gel.

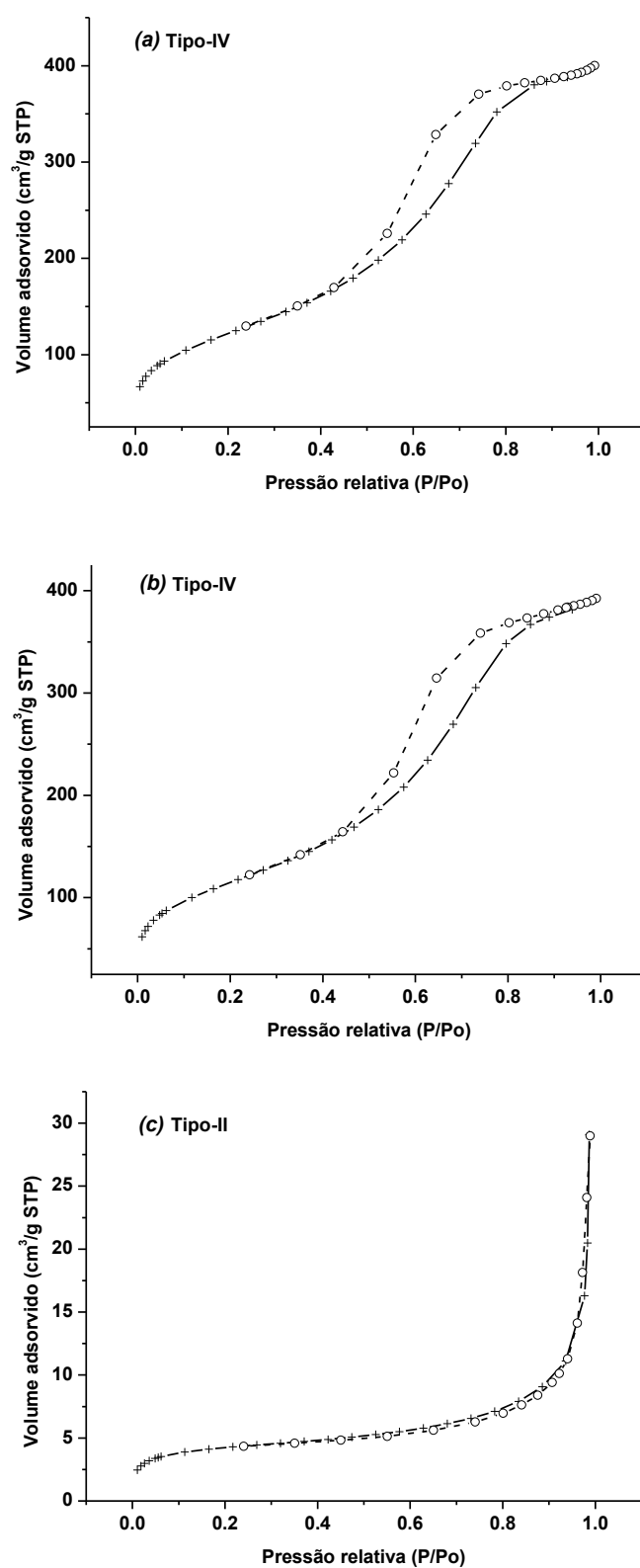


Figura 21: Isotermas de sorção de N_2 a 77 K dos catalisadores sintetizados (a) SM1, (b) SM2 e (c) SM3A: (+) adsorção, (o) dessorção.

Baseado nestes resultados parece que a alta relação molar $H_2O/TEOS$ utilizada nos experimentos (Tabela 3) permitiu a formação de sólidos com elevada dispersão da área superficial específica e tamanho de poro [93]. No caso da síntese do sólido SM3A, a alta concentração de íons contendo Mo pode ter dificultado a etapa de nucleação (hidrólise) na síntese SM3A, favorecendo um empacotamento parcial das partículas. Isto poderia levar a formação de poros cilíndricos, afunilados ou na forma de cunha, fechados em uma das extremidades (evidenciado pela ausência de histerese), que são maiores do que os mesoporos das amostras SM1 e SM2, e também a um forte decréscimo da área de superfície.

De acordo com López e colaboradores [94], geralmente, é esperado que com o aumento da proporção de água a área superficial diminua. Isto pode ser devido a várias razões. Primeiro, o aumento da relação $H_2O/TEOS$ realça o efeito chamado “envelhecimento de Ostwald”: onde ao longo do tempo, pequenos cristais ou partículas de sol se dissolvem e se re-depositam em cristais ou partículas de sol maiores. Além disso, elevadas quantidades de água realçam também os fenômenos da coalescência ou sinterização, contudo, resultando em baixa área superficial. Somado a isso, em elevadas proporções de água, pode ocorrer o encolhimento das partículas, resultando em menor área superficial e menor volume total de poro. O encolhimento ocorre como resultado da formação de ligações entre os átomos de oxigênio dos grupos hidroxila remanescentes. Ao contrário, em pequenas proporções $H_2O/TEOS$, as estruturas ramificadas são preservadas e precipitam, causando um aumento da área superficial. Quando se aumenta ainda mais a proporção $H_2O/TEOS$ as estruturas ramificadas tridimensionais são formadas durante a primeira etapa de hidrólise, que são então gradativamente densificadas em soluções diluídas, resultando em menor área superficial.

Além disso, o decréscimo da área superficial específica e volume de poro pode também ser explicado pela formação de cristais de MoO_3 sobre a superfície de sílica (já discutidos com base na difração de raios X, Fig. 18c). O decréscimo da área superficial

específica com o aumento da concentração do íon metálico é frequentemente observado na literatura [91, 95-97].

As imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que nenhuma morfologia específica pode ser atribuída aos sólidos sintetizados (Figura 22). As imagens evidenciam apenas a formação de aglomerados de partículas amorfas, entretanto, sem que nenhuma contribuição em termos de forma ou geometria possa ser extraída de forma definitiva (resultados mais conclusivos, baseados nos experimentos de microscopia de transmissão de alta resolução serão apresentados posteriormente). De fato, a formação desses aglomerados de partículas amorfas não eram esperados com base nas características do processo sol-gel, que permite a formação de partículas homogêneas e o controle da sua forma, no entanto, como já foi exposta anteriormente, a proporção $H_2O/TEOS$ utilizada nas sínteses foi elevada em todos os experimentos, podendo ser a principal responsável pela formação de partículas com dimensões elevadas.

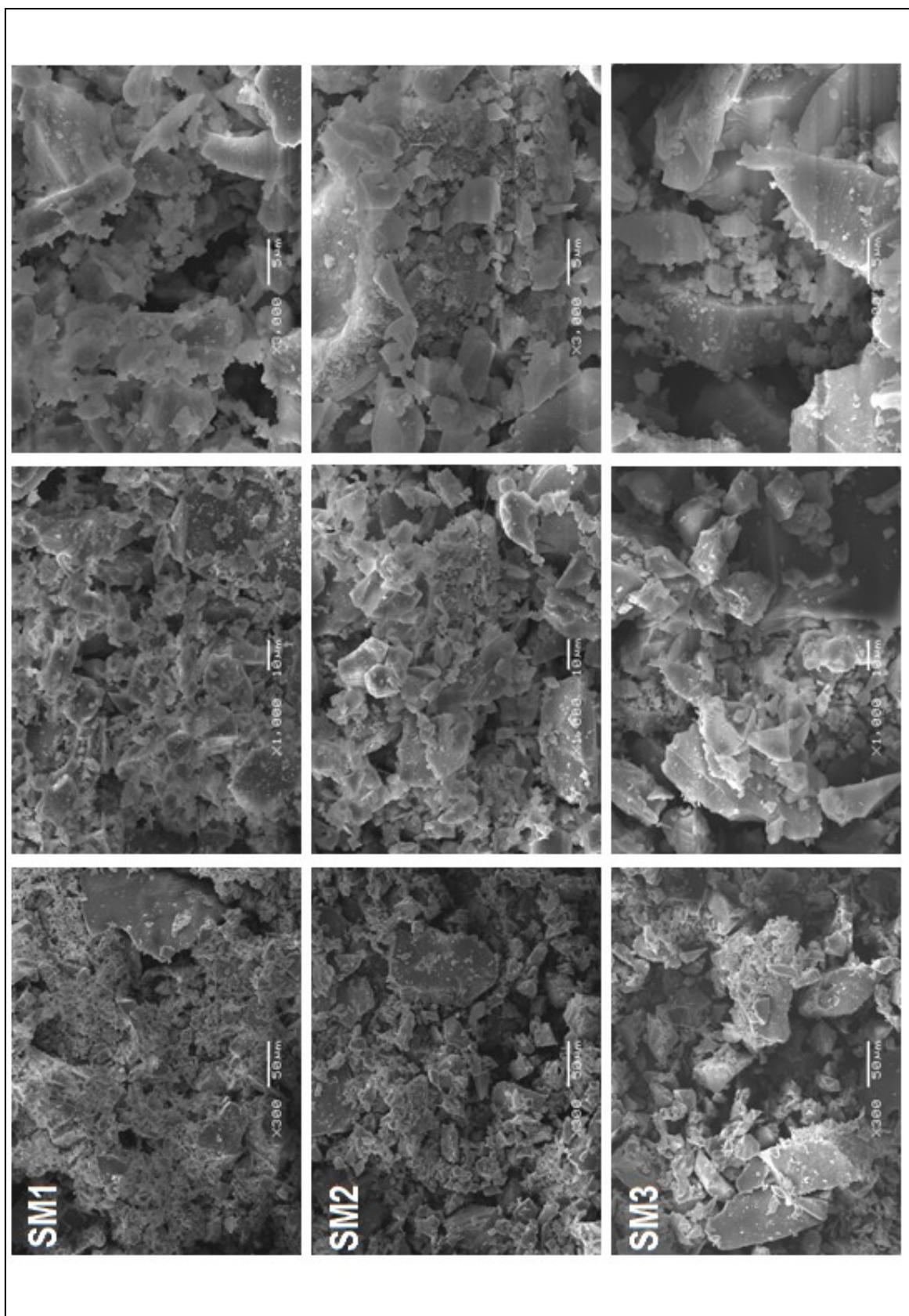


Figura 22: Micrografias dos sólidos sintetizados obtidas por MEV.

4.2. Investigação da presença de sítios ácidos nos sólidos preparados e sua correlação com a atividade catalítica

A distribuição e a força dos sítios ácidos dos sólidos de sílica contendo Mo preparados foram avaliadas utilizando a *n*-butilamina como molécula sonda, a qual foi adsorvida nos diferentes tipos de sítios formados na superfície dos sólidos.

A espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para monitorar qualitativamente a presença dos sítios ácidos a partir dos modos vibracionais da molécula sonda (Figura 23).

O espectro de FTIR correspondente ao sólido controle (sílica) não mostrou qualquer banda de adsorção de *n*-butilamina na faixa de 1300 a 1700 cm^{-1} (Figura 23a). As bandas em 1200, 1100 e 800 cm^{-1} são características do SiO_2 atribuídas ao estiramento vibracional Si-O, enquanto a banda em 470 cm^{-1} é atribuída a deformação angular Si-O. A banda em 974 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional do grupo silanol. Os sólidos preparados apresentaram ainda um deslocamento sutil para região de menor energia de vibração para as bandas em 1100 e 974 cm^{-1} , correspondente a vibrações dos grupos Si-O e SiOH, respectivamente, o que pode indicar a presença de espécies Mo-O interagindo com a estrutura da sílica, como um óxido binário formado a partir do processo sol-gel e posterior tratamento térmico [98].

Os perfis dos demais sólidos foram semelhantes, com dois picos referentes aos diferentes modos de interação da molécula de *n*-butilamina com os sítios ácidos: um pico em 1645 cm^{-1} , correspondente aos sítios ácidos de Lewis [99], e outro em 1475 cm^{-1} , correspondente aos sítios ácidos de Bronsted-Lowry [100]. Os dois picos que surgem no espectro de FTIR apresentam energias de vibração diferentes devido ao diferente tipo de interação entre a molécula de *n*-butilamina e a superfície do sólido. Com os sítios ácidos de Lewis ocorre a formação de uma ligação química coordenada efetiva com a molécula de amina agindo como uma base de Lewis e um centro metálico como um ácido de Lewis. Com relação aos sítios ácidos de Bronsted-Lowry, a interação por ligação de

hidrogênio entre o hidrogênio do grupo amina e o oxigênio dos grupos hidróxido da superfície da sílica, resulta no modo de vibração de menor energia observado no espectro da Figura 23. Além disso, alguns picos podem também ser observados na região de 2900 cm^{-1} e atribuídos ao estiramento vibracional da ligação CH da cadeia carbônica da molécula da *n*-butilamina [101].

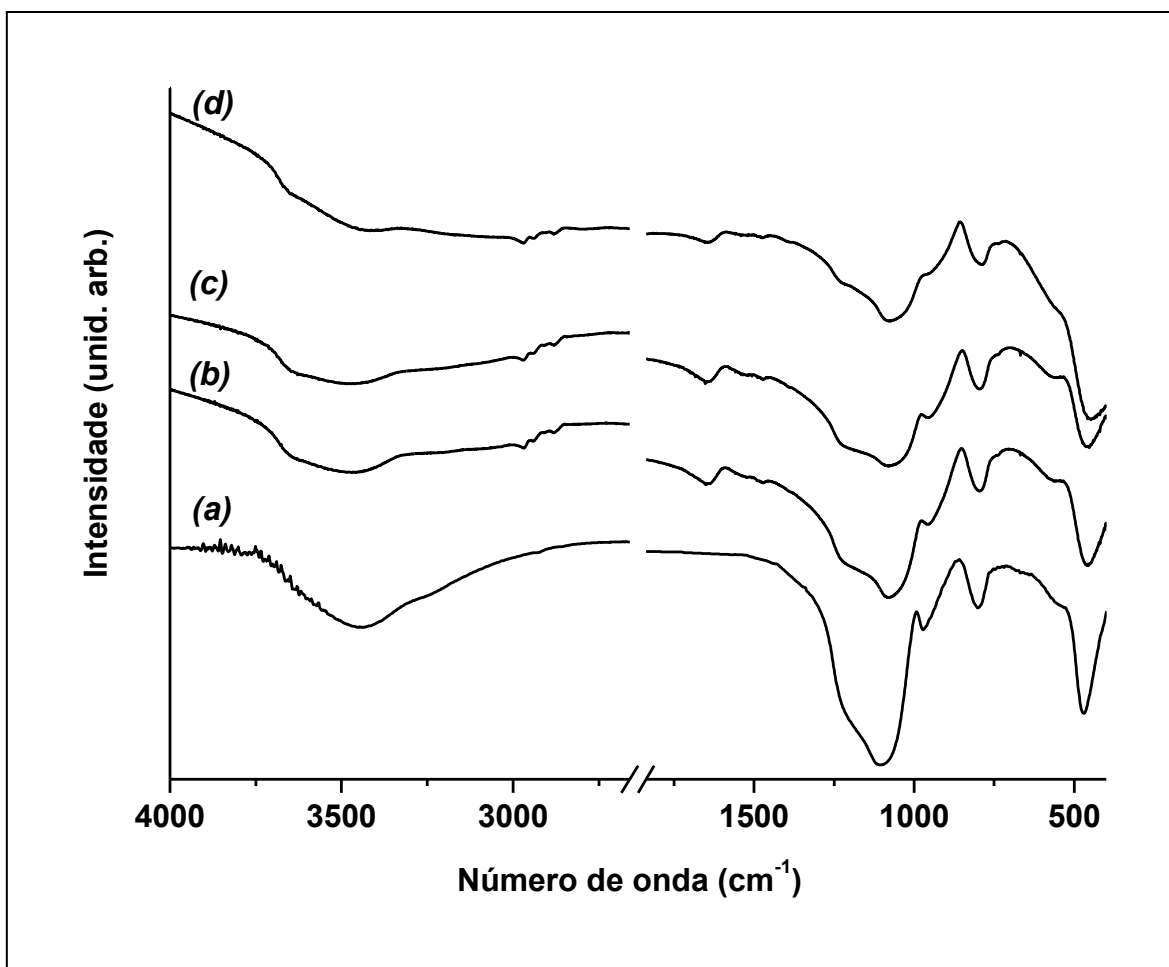


Figura 23: Espectros de FTIR dos sólidos submetidos à adsorção de *n*-butilamina: (a) sílica (sólido controle), (b) SM1, (c) SM2 e (d) SM3A.

As amostras contendo a molécula sonda foram submetidas a termogravimetria (TG) para avaliar o perfil de perda de massa em função da taxa de aquecimento. Melo e colaboradores observaram que o argilomineral paligorsquita quando submetido à troca catiônica com lantânio(III) e posteriormente exposto a atmosfera de *n*-butilamina, apresentou perda de massa em diferentes faixas de temperatura durante o processo de

dessorção até 800 °C, indicando que a molécula sonda foi ligada aos sítios ácidos sob diferentes formas, indicando diferentes níveis de força e concentração dos sítios ácidos [102].

Desta forma, a partir da perda total de massa em dada faixa de temperatura foi possível estimar a distribuição e concentração dos sítios ácidos dos sólidos catalíticos SM1, SM2 e SM3, considerando que cada molécula sonda de *n*-butilamina ($73,14 \text{ g mol}^{-1}$) seria adsorvida a um sítio ácido na superfície do sólido. A acidez foi calculada para todas as regiões mostradas na Figura 24. Pode ser visto que a sílica, sem a adição de espécies de Mo, apresentou apenas sítios ácidos relativamente fracos, como esperado, com sorção apenas na faixa de 50 - 280 °C, relacionado aos sítios ácidos de Bronsted-Lowry tipicamente presentes nesse tipo de matriz inorgânica (Figura 24a). Além disso, a sílica sem o contato com a *n*-butilamina apresentou sorção na mesma região, entretanto, a perda de massa foi muito inferior, sendo atribuída à água adsorvida superficialmente (Figura 24b). Todos os sólidos catalíticos mostraram um perfil de eventos térmicos semelhantes entre si, classificados de forma arbitrária em (a) dessorção das moléculas de *n*-butilamina adsorvidas fisicamente por forças fracas (abaixo de 110 °C), (b) dessorção da *n*-butilamina quimissorvida em sítios fracos (110 - 230 °C), (c) quimissorvida em sítios de força média (230 - 480 °C) e (d) quimissorvida em sítios fortes (480 - 650 °C). O sólido catalítico SM1 (Figura 24c) apresentou uma pequena sobreposição dos eventos na região de 50 a 230 °C. Todos os termogramas apresentaram pouca definição no evento referente à perda de massa na região atribuída aos sítios ácidos de força média. De forma geral, durante o processo de reciclagem dos sólidos o perfil da distribuição dos sítios ácidos foi mantido.

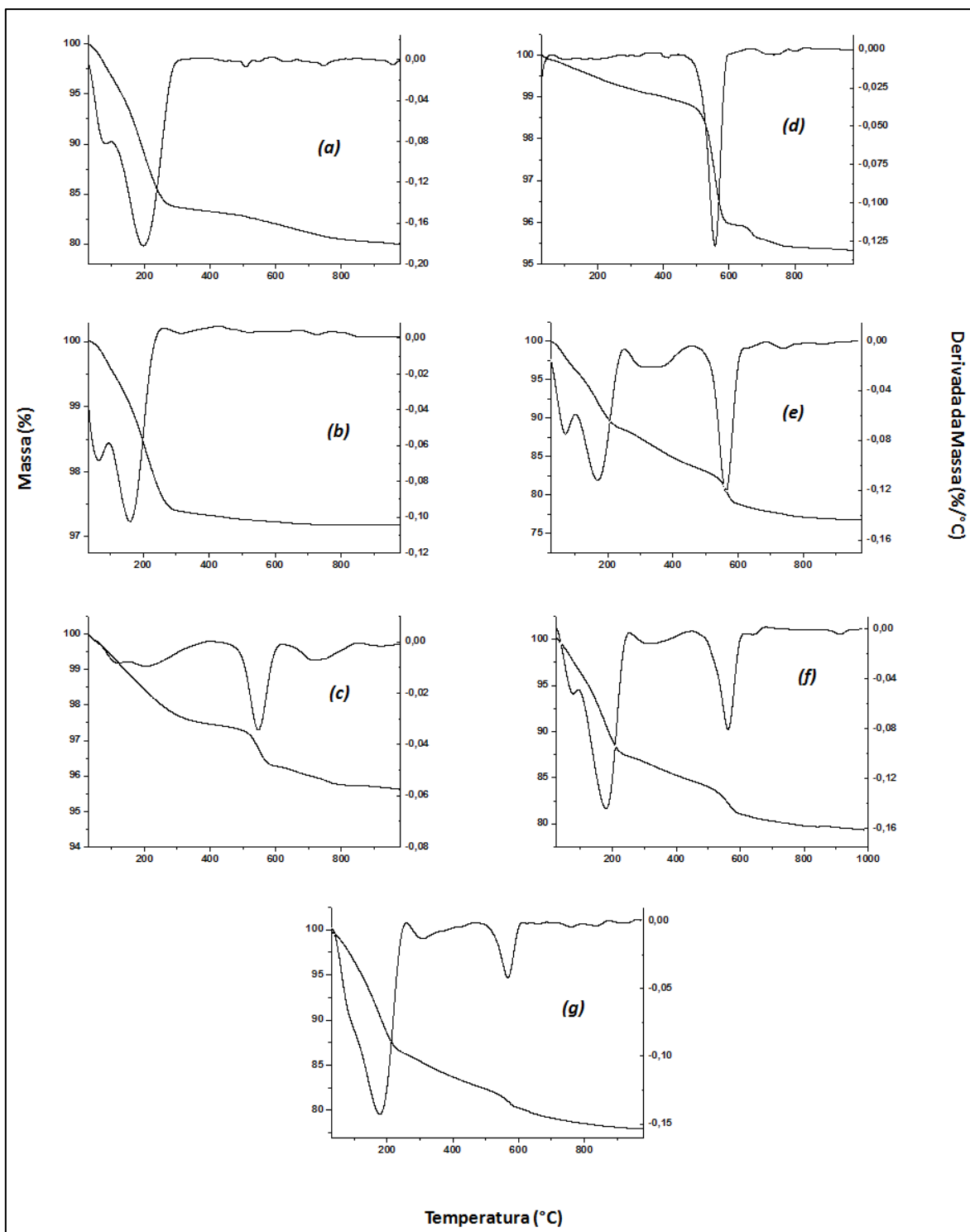


Figura 24: Curvas termogravimétricas e de primeira derivada das amostras adsorvidas com n-butilamina. (a) SiO_2 com amina, (b) SiO_2 sem amina, (c) SM1, (d) SM2, (e) SM3A, (f) SM3B e (g) SM3C.

A Tabela 7 apresenta a distribuição geral dos sítios ácidos nos sólidos preparados. Como pode ser observado, a concentração total dos sítios ácidos nos sólidos preparados foi aproximadamente constante, sendo o sólido SM1 (menor teor de Mo) o de mais baixa concentração de sítios ácidos e o sólido SM3A (maior teor de Mo) o de mais alta concentração de sítios ácidos. A concentração dos sítios ácidos fortes, mais sensíveis à concentração de Mo, aumentou com o aumento do teor de Mo nos sólidos e diminuiu durante o processo de reciclagem, indicando uma possível inativação de parte desses sítios ou até mesmo a lixiviação de parte do Mo. Para o sólido catalítico SM1, os sítios de adsorção física e quimissorção fraca não se apresentaram suficientemente separados em diferentes regiões, desta forma foram agrupados em um único grupo no somatório da Tabela 7.

Tabela 7: Distribuição dos sítios ácidos por estágio de dessorção térmica da n-butilamina para os sólidos sintetizados.

Tipo de sítio de adsorção	SiO ₂	SM1	SM2	SM3A	SM3B ^a	SM3C ^b
	mmol de sítios ácidos / g de sólido					
Fisiossorção	0,63	1,83 ^c	0,514	0,547	0,790	0,783
Quimissorção fraca	2,10		1,20	1,02	1,33	1,38
Quimissorção media	-	0,554	0,404	0,715	0,340	0,355
Quimissorção forte	-	0,388	0,551	0,708	0,665	0,582
Total	2,73	2,76	2,67	2,99	3,12	3,10

^a Sólido resultante do primeiro e ^b segundo reuso do catalisador nas reações catalíticas de esterificação (ver discussão adiante). ^c Atribuído arbitrariamente a partir da análise por TG.

De acordo com os resultados de TG (Figura 24 e Tabela 7), a alta concentração dos sítios ácidos nos sólidos preparados, evidencia que o processo de imobilização das espécies de Mo promoveu a modificação das características superficiais da sílica, pois ocorreu uma importante formação de sítios ácidos mais fortes quando se compara os sólidos sintetizados a matriz de sílica original. Além das modificações superficiais ocorridas nos sólidos sintetizados, as diferentes forças e tipos de sítios ácidos apresentados pelas amostras SM1, SM2 e SM3 podem sofrer influência da forma e da geometria dos poros dos sólidos (Figuras 20 e 21). Conforme Leofanti e colaboradores [90], os diferentes graus de acessibilidade aos sítios, que depende da complexidade da rede de poros formada em um sólido durante sua síntese, limitam o contato entre as espécies reagentes, contribuindo significativamente para o processo global de transferência de massa em uma reação catalítica onde o catalisador e o substrato se encontram em diferentes fases (a atividade catalítica dos sólidos será discutida a seguir).

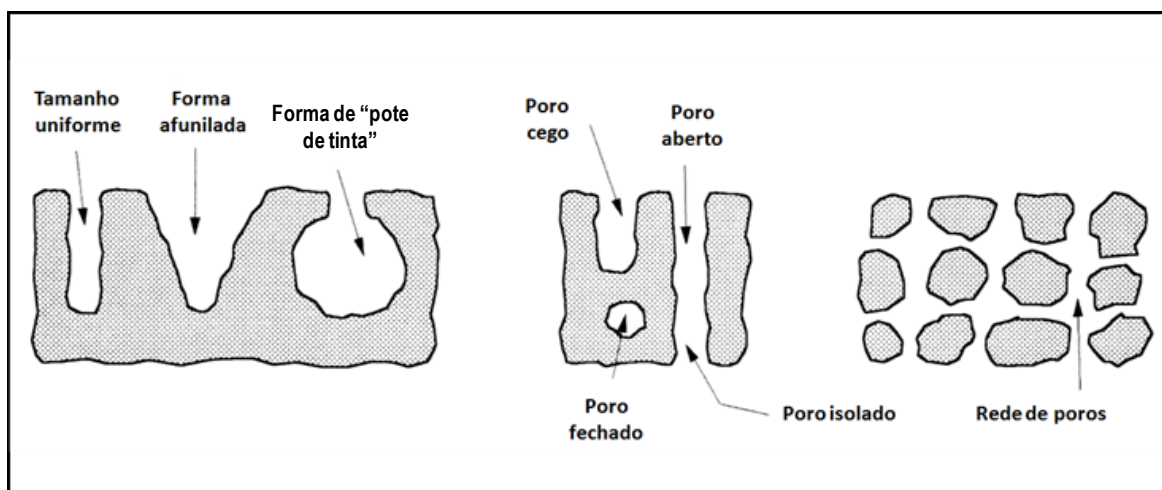


Figura 25: Representação esquemática de diferentes tipos de poros que um sólido pode apresentar [90].

Como foi mostrado a partir dos resultados de DRX (Figura 18), o sólido SM3A mostrou um conjunto de picos de difração cujo perfil é muito semelhante ao do MoO_3 e, devido a baixa dispersão dos microcristais sobre a superfície da sílica e o tipo de

porosidade apresentada, pode ter sido criado microrregiões onde a espécie de Mo formada é considerada majoritária em relação ao SiO_2 , pela substituição de unidades MoO_6 da estrutura cristalina do MoO_3 por unidades SiO_4 .

A formação da fase óxido de molibdênio sobre a sílica pode ter sido facilitada por dois fatores:

- a) o processo sol-gel ter sido realizado em meio ácido, onde pode ocorrer a formação de ácido molíbdico, a forma hidratada do óxido de molibdênio ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dependendo do pH do meio de reação sol-gel, e
- b) o tratamento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ levou os sólidos à desidratação e conseqüente formação de MoO_3 sobre a superfície do SiO_2 .

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) evidenciam a formação de uma grande quantidade de aglomerados cristalinos ao redor das partículas de sílica (Figura 26).

No detalhe da Figura 26a é possível observar o acúmulo de partículas com características cristalinas com tamanho da ordem de 20 nm. Na Figura 26b sua presença é evidenciada pelo contraste.

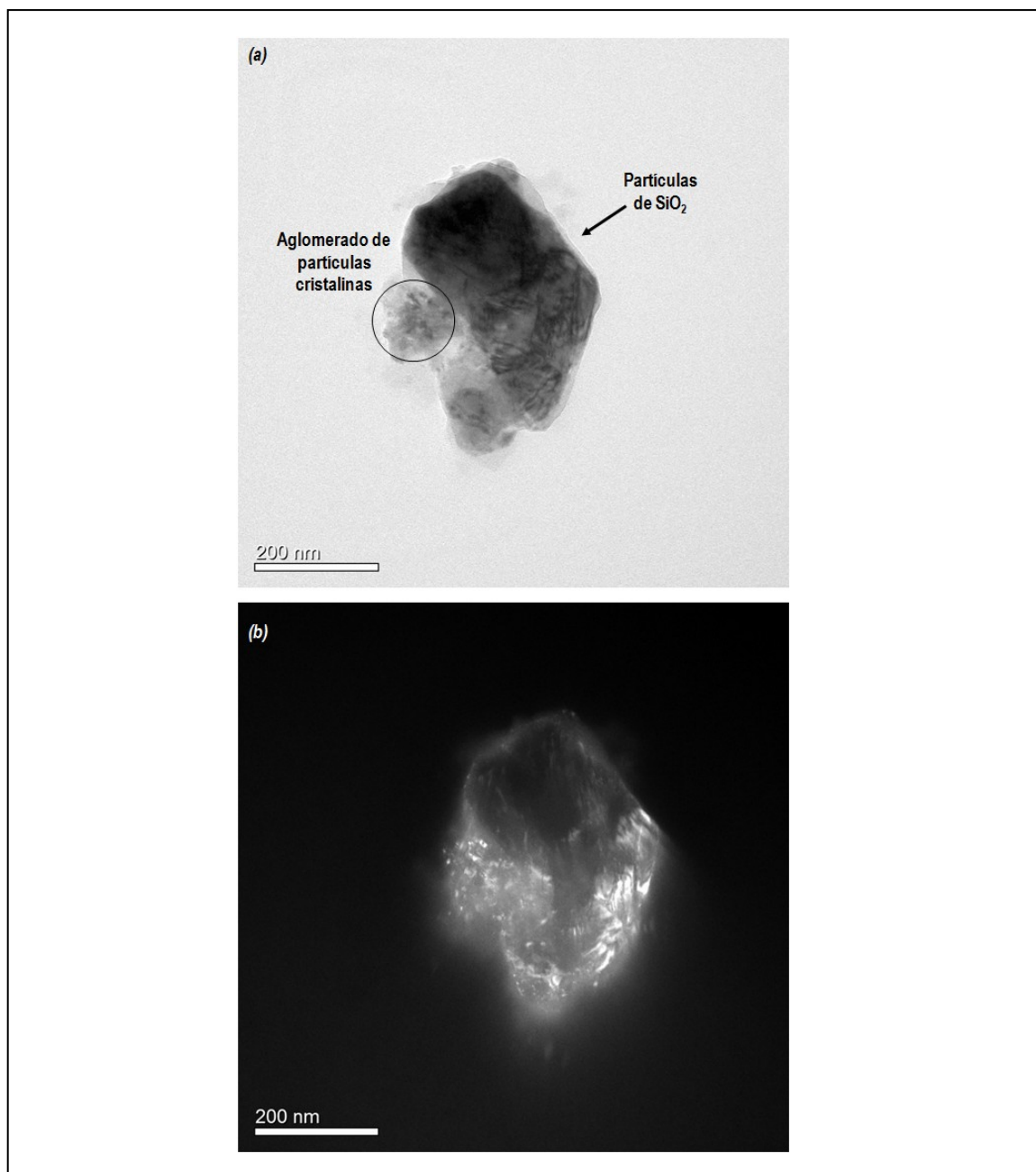


Figura 26: Microscopia eletrônica de transmissão de alta definição (HRTEM) do sólido SM3A em campo claro (a) e (b) campo escuro.

A Figura 27 mostra, de forma esquemática, os possíveis macroporos formados no sólido SM3A. A rede de sílica formada por unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{4-}$ acomoda estruturas octaédricas $[\text{MoO}_6]^{6-}$ em depressões formadas durante a síntese sol-gel. Uma parcela dos microcristais de MoO_3 interage com a superfície da sílica, entretanto, a outra parcela se acumula formando macroporos que podem ser acessados pelas moléculas reagentes. Em algumas situações microrregiões contendo o MoO_3 como espécie

majoritária podem ser formadas, criando sítios ácidos de Lewis e Bronsted-Lowry. Algumas unidades MoO_6 octaédricas ficam expostas na superfície, sendo potenciais sítios ativos e, outras unidades MoO_6 ficam ocluídas na matriz de sílica, inacessíveis aos reagentes, ou ainda participando da rede de sílica (ligações Si-O-Mo-O-Si) como foi indicado pelo pequeno deslocamento dos picos referentes aos modos de vibração, de acordo com os resultados de FTIR (Figura 23).

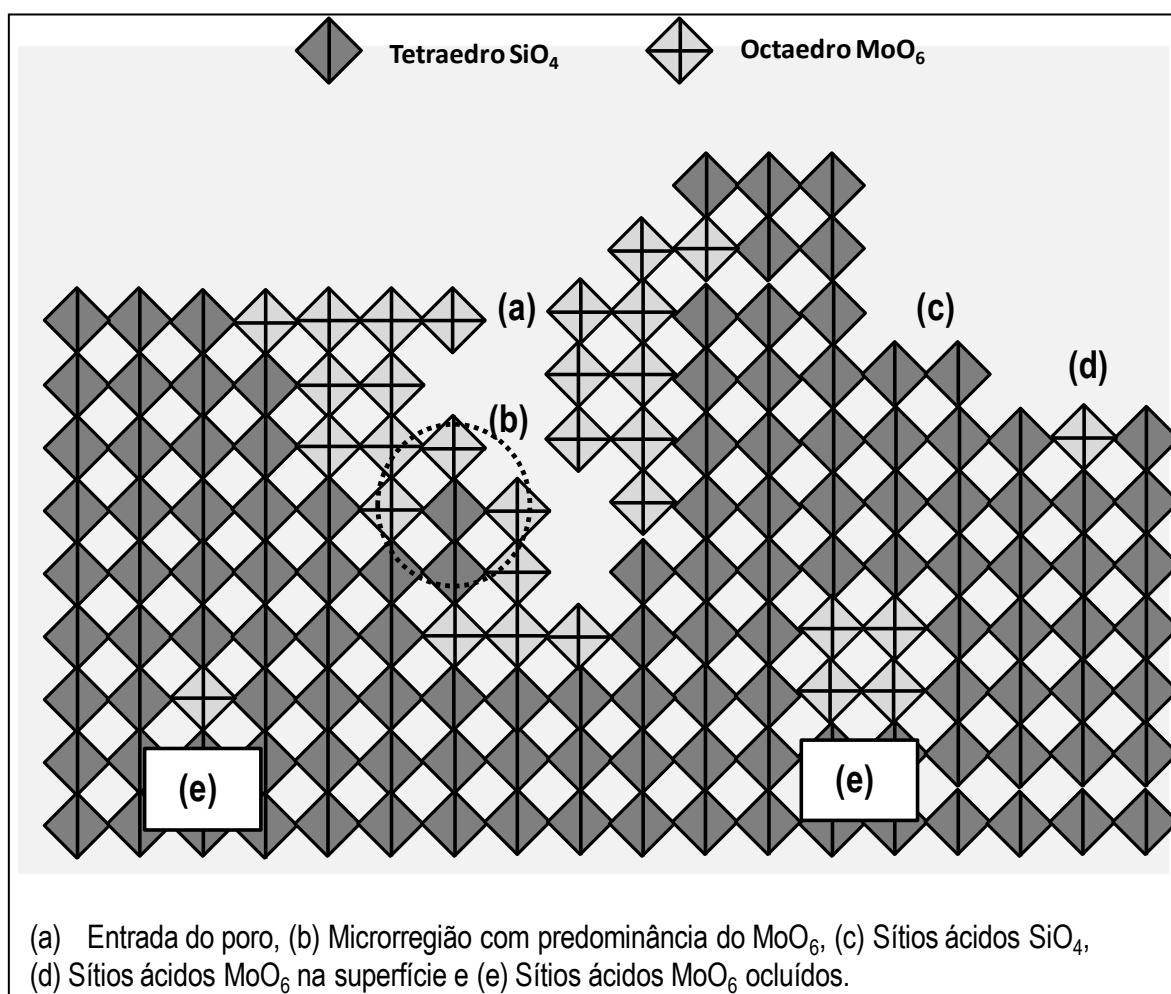


Figura 27: Representação esquemática da rede de sílica formada por unidades $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraédricas acomodando estruturas $[\text{MoO}_6]^{6-}$ octaédricas do óxido de molibdênio imobilizado. Formação de diferentes tipos de sítios.

Quando dois óxidos formam uma rede de interação efetiva, ou seja, quando há formação de ligação química entre as diferentes espécies químicas, não se tratando apenas de uma mistura mecânica, diz-se que são formados óxidos binários, podendo ser

criado um desbalanceamento de cargas se os óxidos combinados possuírem sítios positivos com diferentes números de oxidação, levando ao surgimento de sítios ácidos de Lewis e Bronsted-Lowry, caracterizado pelo surgimento de um resíduo positivo ou negativo de cargas, respectivamente. Desta forma, óxidos metálicos que normalmente são inativos ou ligeiramente ativos podem induzir uma alta atividade catalítica pela adição combinada a outros óxidos [103].

Os postulados de Tanabe, a respeito da acidez dos sólidos formados pela combinação de óxidos, podem ser utilizados para prever a acidez de uma determinada mistura de óxidos. A estrutura modelo pode ser representada conforme os seguintes postulados [25, 103]:

- i) O número de coordenação dos elementos positivos é mantido mesmo após a mistura;
- ii) o número de coordenação do elemento negativo (oxigênio) no óxido majoritário é mantido para todos os oxigênios do óxido binário.

Alguns óxidos de metais de transição, tais como o MoO_3 , cristalizam com sistemas distorcidos formando estruturas lamelares contendo octaedros MoO_6 com os átomos de oxigênio assumindo vários números de coordenação [28, 104]. Como pode ser visto na Figura 28, os átomos de oxigênio podem assumir diferentes números de coordenação, dependendo do plano cristalográfico do MoO_3 .

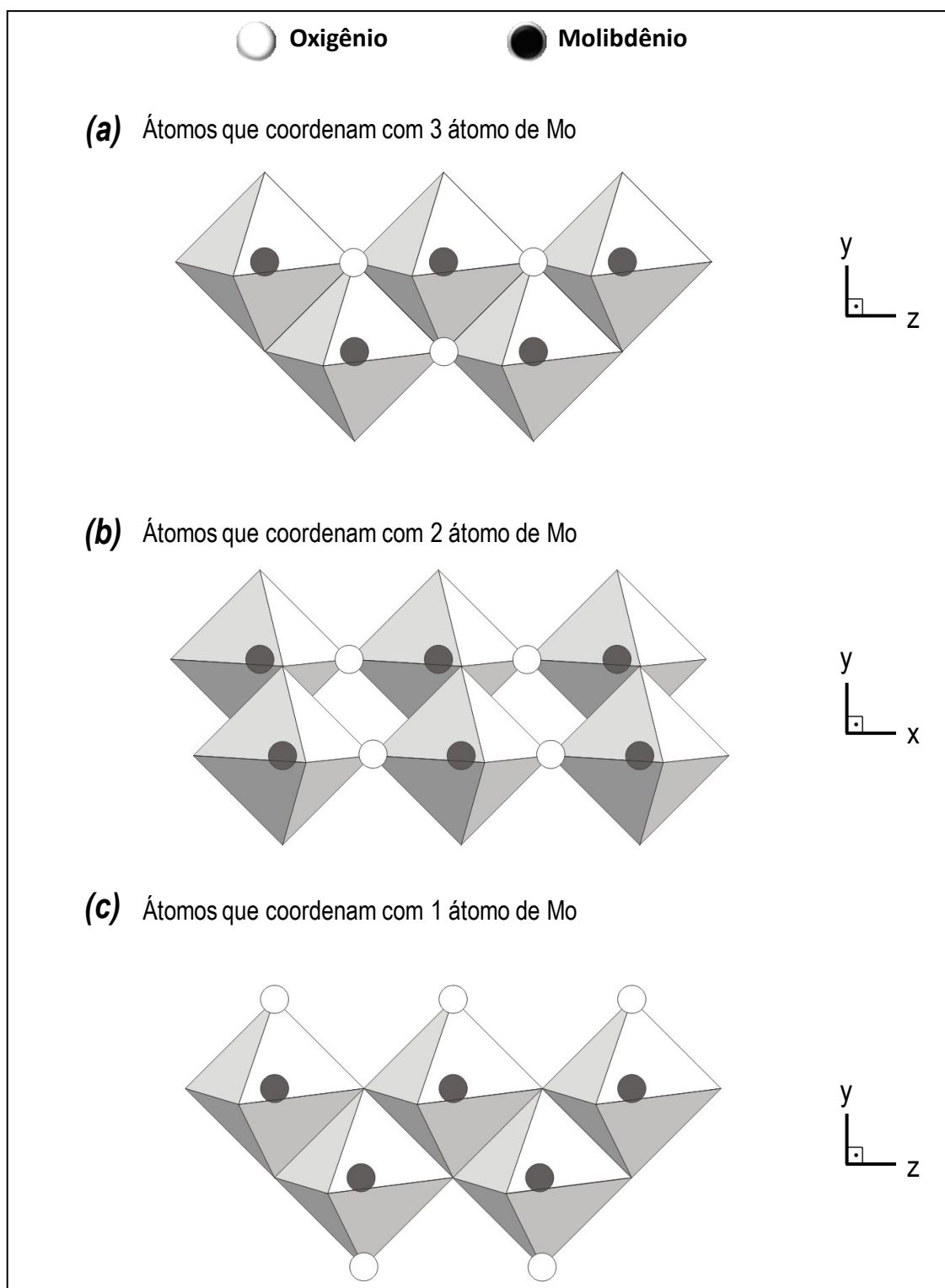


Figura 28: Esquema representativo dos modos de coordenação dos átomos de oxigênio no MoO_3 [104].

Uma representação esquemática, de acordo com os postulados de Tanabe, pode ser observada na Figura 29. O número de coordenação dos elementos positivos neste óxido binário permanecem 6 para o molibdênio e 4 para o silício.

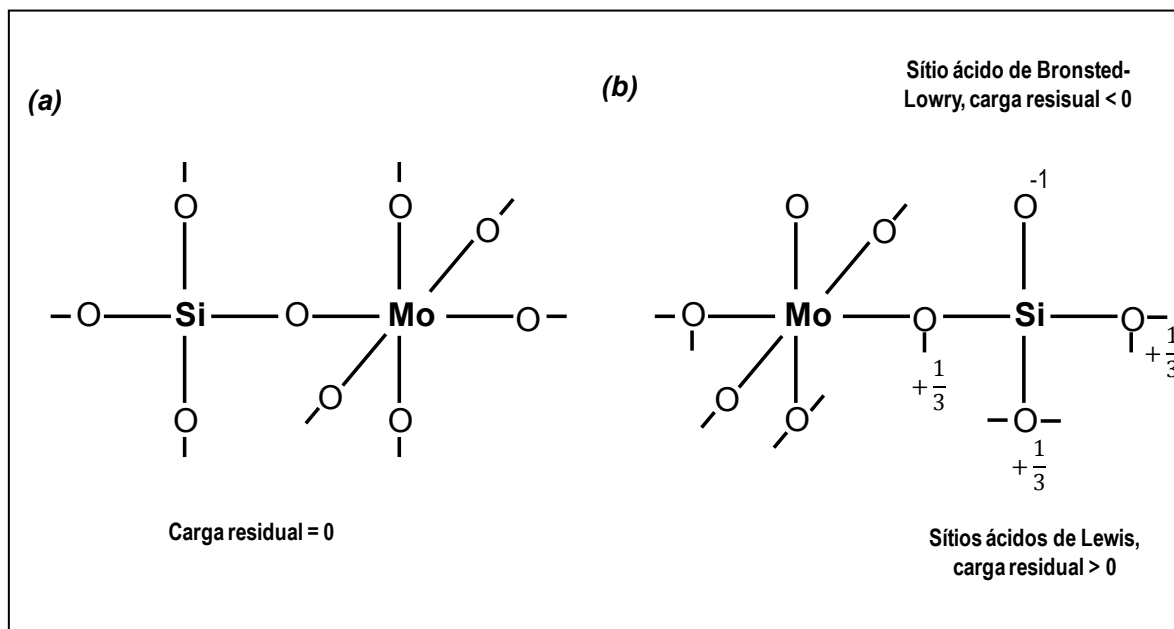


Figura 29: Representação esquemática da estrutura modelo do óxido binário $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ conforme os postulados de Tanabe: (a) quando o componente majoritário é SiO_2 e (b) quando o componente majoritário é MoO_3 .

No caso da Figura 29a, onde o SiO_2 é considerado o componente majoritário, a carga positiva do átomo de molibdênio(VI) é distribuída sobre seis ligações, enquanto as duas cargas negativas dos átomos de oxigênio são distribuídas sobre duas ligações. Então, a diferença de carga para cada ligação é $+6/6 - 2/2 = 0$. Em outras palavras, não é esperada a formação de sítios ácidos na condição em que os átomos de molibdênio substituem átomos de silício as estruturas tetraédricas SiO_4 . Por outro lado, nas microrregiões em que o MoO_3 é componente majoritário, como mostrado na Figura 29b, as quatro cargas positivas do silício são distribuídas sobre quatro ligações, enquanto as duas cargas negativas são distribuídas por átomos de oxigênio que apresentam diferentes números de coordenação, resultando em diferentes valores de diferença de carga. Para os três átomos de oxigênio comuns a três octaedros, a diferença de carga para uma ligação é $+4/4 - 2/3 = +1/3$, enquanto que para as todas as ligações é $+1/3 \times 3 =$

+1 e para o átomo de oxigênio coordenado a um centro de silício a carga é $+4/4 - 2/1 = -1$. Diferentemente, os dois oxigênios ao longo do eixo x não contribuem para a acidez global dos sistemas porque são comuns a dois octaedros, permanecendo bi-coordenados. Assim, o resíduo de carga evidencia o aparecimento de sítios ácidos somente no caso da estrutura modelo que representa a situação em que os microcristais de MoO_3 estão localizados em uma microrregião onde o MoO_3 é o componente majoritário e, somente sobre determinados planos cristalográficos.

Apesar dos postulados de Tanabe auxiliarem na explicação sobre a formação dos sítios ácidos nos sólidos sintetizados, os resultados da Tabela 6 apontam para uma concentração muito elevada de sítios ácidos em relação à concentração de Mo nos sólidos; para o sólido SM3A o teor de Mo é 1,84 %, equivalente a 0,192 mmol de Mo / g do sólido (Tabela 4). Assim, mesmo desconsiderando os sítios de fisiossorção e quimissorção fraca, os quais são comuns ao sólido SiO_2 na ausência de espécies de Mo, a concentração de sítios ácidos fortes e médios no sólido SM3A é de 1,42 mmol/g (Tabela 7), bastante superior a concentração de Mo no sólido.

Moreno e colaboradores [27] mostraram que em sólidos como as zeólitas, aluminossilicatos de estrutura peculiar, que podem ser sintetizadas a partir de sais de sódio, a acidez de Bronsted-Lowry, considerada baixa, pode ser incrementada pela substituição dos cátions de compensação Na^+ por cátions NH_4^+ em meio aquoso em uma solução de NH_4Cl . Em seguida, a zeólita é tratada termicamente e os íons NH_4^+ decompostos, formando sítios ácidos de Bronsted-Lowry pela presença de um íon H^+ que passa atuar como cátion de compensação.

Em princípio, para os sólidos sintetizados neste trabalho não seria esperada a formação desse tipo de sítio ácido, pois o resíduo de carga na estrutura é positivo devido a existência de espécies Mo(VI) , não atraindo um cátion compensador como ocorre nos aluminossilicatos, onde é formado o AlO_4^- de estrutura tetraédrica. Entretanto, de acordo com Huang [105], se parte dos centros de Mo(VI) tivessem sido reduzidos durante a síntese dos catalisadores, por exemplo durante a etapa de evaporação do etanol para a

formação do xerogel, a concentração de sítios ácidos de Bronsted-Lowry teria aumentado, uma vez que na presença de espécies de Mo em estados de oxidação menores permite a formação de resíduo de carga negativo na estrutura do óxido misto, requisitando a presença de cátions H^+ de compensação para a manutenção da neutralidade. Entretanto, essa hipótese não foi comprovada, pois algumas amostras dos sólidos foram submetidas à espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e nenhum sinal de Mo ativo, Mo reduzido paramagnético, foi encontrado (os espectros silenciosos às espécies de Mo reduzido não serão apresentados).

Por outro lado, dado o perfil dos poros dos sólidos (alta dispersão do tamanho dos poros), os tipos de isotermas de adsorção obtidas, e a heterogeneidade e complexidade das partículas, associado aos resultados obtidos por DRX, que indicam a formação da fase microcristalina no sólido SM3A, e por XPS, que indicam a presença de Mo em alto estado de oxidação, parece mais sensato atribuir a elevada concentração de sítios ácidos (se comparada à quantidade de Mo em mmol/g imobilizada) observada na análise, à formação de multicamadas de adsorção das moléculas de amina dentro da rede complexa de poros, o que dificulta sua dessorção [106], resultando nos elevados valores de concentração de sítios ácidos apresentados na Tabela 7.

4.3. Reações catalíticas

A atividade catalítica dos sólidos preparados foi avaliada em reações de catálise heterogênea de esterificação do ácido láurico, ácido oleico e ácido propiônico e em reações de transesterificação do óleo de soja com metanol e etanol.

Surpreendentemente, os diferentes sólidos avaliados apresentaram elevada atividade catalítica, independentemente do tipo de álcool empregado. Este resultado mostrou-se diferente do observado para sistemas já avaliados pelo nosso grupo de pesquisa, na reação de catálise heterogênea de metanólise do óleo de soja utilizando o Na_2MoO_4 como catalisador [53] e por outros grupos [61-64]. Em geral, os resultados de

conversão com metanol são superiores aos resultados com etanol, o que é atribuído ao pequeno tamanho e maior polaridade da molécula de metanol, além do menor teor de água comparado ao etanol não desidratado. A alta atividade dos catalisadores frente à reação com etanol é uma característica importante do ponto de vista da sustentabilidade do processo de produção, uma vez que se trata de um insumo totalmente renovável.

A análise por ICP-OES sobre os ésteres sintetizados indicou teor de Mo abaixo do limite de detecção para o método (i.e. $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$), indicando a ausência de Mo nas amostras de ésteres alquílicos, sugerindo que, caso parte das espécies de Mo tenha sofrido lixiviação da superfície do sólido, o produto final não foi contaminado.

A Tabela 8 apresenta os resultados dos experimentos de catálise de esterificação realizados com os sólidos SM1, SM2 e os experimentos de reciclagem com o sólido SM3A. São apresentados também os resultados obtidos para a reação na presença da matriz de sílica sem molibdênio e para a reação de esterificação do ácido láurico somente na presença do etanol. Além disso, é mostrado o resultado da reação entre ácido oleico e etanol em que se obteve a mais alta conversão e os valores de número de *turnover* (TON). Os resultados referentes às reações de transesterificação serão apresentados mais adiante.

Como era previsto, a atividade catalítica dos sólidos foi dependente da concentração dos sítios ácidos. O catalisador SM3A mostrou o melhor resultado, alcançando 95,6 e 97,1 % de ésteres alquílicos na presença de etanol e metanol, respectivamente (Tabela 8, reação 3). Alta atividade catalítica foi observada para ambos os alcoóis, indicando que as condições experimentais foram suficientemente drásticas e o tamanho da cadeia carbônica do álcool não teve influência detectável.

Como a sílica possui acidez de Brønsted-Lowry relativamente baixa ou moderada, os resultados catalíticos não ultrapassaram os 14 % de conversão em alquil ésteres quando este sólido na ausência de molibdênio foi utilizado como catalisador da reação (Tabela 8, reação 8). Além disso, nas reações realizadas em condições solvotérmicas na

ausência de qualquer sólido catalítico, as conversões foram desprezíveis, abaixo de 5 % em massa (Tabela 8, reação 9).

Tabela 8: Resultados de conversão das reações de esterificação para os sólidos catalíticos SM1, SM2 e SM3, incluindo a avaliação da reciclagem.

Reação	Amostra	Conversão em ésteres alquílicos (%)			
		Metanol	TON	Etanol	TON
1	SM1	55,5	578	67,2	700
2	SM2	63,2	424	74,3	494
3	SM3A	97,1	253	95,6	249
4	SM3B	92,0	266	90,2	261
5	SM3C	87,1	280	86,4	277
6	SM3A (Ác. oleico)	-	-	95,1	176
7	SM3A (Ác. propiônico)	-	-	14,3	100
8	Sílica (sólido controle)	11,4	-	13,8	-
9	Sem catalisador	< 5	-	< 5	-

Condições experimentais: Razão molar ácido láurico:álcool 1:12, 10 % de catalisador em relação a massa de ácido, temperatura de 120 °C e tempo de reação de 15 h. Reação 6: ácido oleico em condições semelhantes, exceto para tempo de 6 h. Reação 7: ácido propiônico nas mesmas condições da reação 6. Erro médio \pm 5 %. TON = mol de substrato convertido por mol de Mo adicionado como espécie ativa.

A dependência dos valores de conversão com a concentração de Mo dos sólidos parece clara quando são considerados os resultados apresentados na Tabela 8, no entanto, com catalisadores sólidos obtidos pela dispersão de uma fase ativa sobre uma matriz, como os estudados neste trabalho, e dotados de redes de poros complexas, é necessário verificar o grau de comprometimento do sistema catalítico com os fenômenos de resistência à transferência de massa entre o sólido catalítico e o meio de reação.

O teste proposto por Madon e Boudart [107], uma variável do método proposto por Korus e Novak na década de 1960 [108], preconiza a avaliação de um sistema catalítico,

composto por catalisadores sólidos sintetizados sob as mesmas condições experimentais, e que apresentem diferentes concentrações da espécie ativa, mas com o mesmo grau de dispersão na superfície da matriz.

Na tentativa de atender às exigências do método de Madon e Boudart, três novos sólidos foram preparados, sob condições experimentais idênticas às utilizadas para a síntese dos sólidos SM1 e SM2 (Tabela 3), variando-se apenas a quantidade de Mo adicionado na forma do precursor amoniacal. Os novos sólidos foram denominados SM4, SM5 e SM6 e as concentrações de Mo, considerando a taxa de imobilização média observada de 25 %, foram de 46,3, 24,0 e 6,12 $\mu\text{mol Mo / g}$ de catalisador, respectivamente.

De acordo com este método, a inclinação da reta do gráfico frequência de *turnover* (TOF) *versus* quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação, pode ser associada ao grau da resistência a transferência de massa a qual os catalisadores sólidos estão sujeitos.

De acordo com Balint e colaboradores [108], se o gráfico apresentar a inclinação resultante igual a 1, não há resistência a transferência de massa e, supostamente, quanto mais Mo estiver presente na matriz, maior será o valor de TOF obtido, ou seja maior será o número de mols de substrato convertido em relação a um dado número de mols de espécie ativa presente. Se a inclinação da reta for próxima de 0,5, o sistema catalítico está sofrendo resistência à transferência de massa dentro das partículas. O impacto deste tipo de resistência não é tão intenso, desta forma, ainda com o aumento da concentração de Mo no catalisador observa-se um determinado aumento da atividade catalítica do sólido. Entretanto, se a curva de correlação entre a atividade e disponibilidade de Mo apresentar inclinação igual a zero, há elevada resistência de transferência de massa entre as fases, em ambiente externo às partículas (Figura 30).

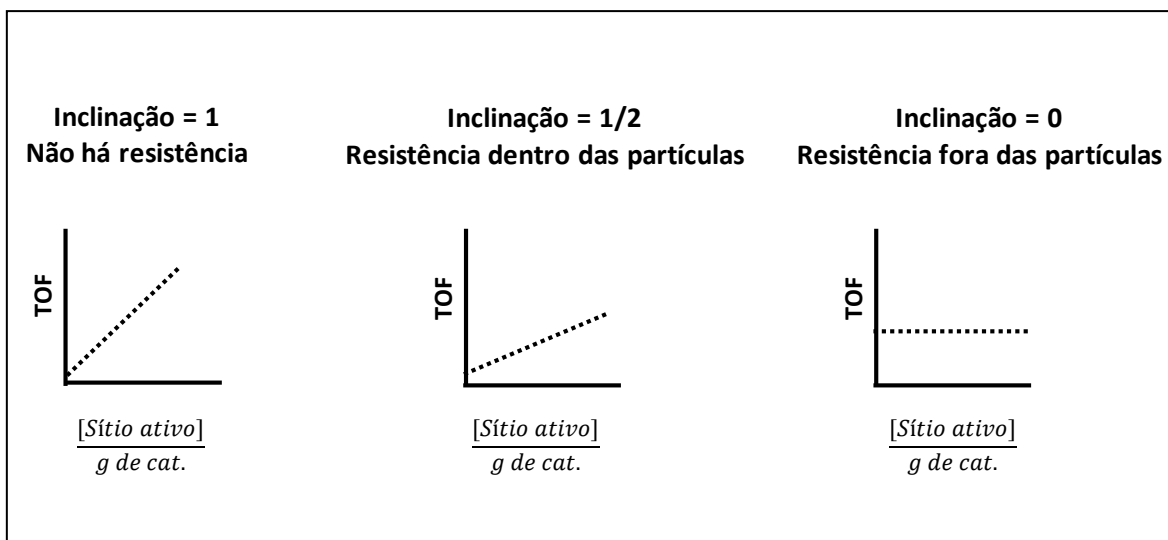


Figura 30: Gráficos que indicam o grau de resistência à transferência de massa esperada para catalisadores sólidos.

Optou-se por realizar esse ensaio com a reação de esterificação do ácido oleico na presença de etanol por se tratar, baseado em experimentos previamente realizados, de um processo onde se observou uma melhor cinética (resultados a serem apresentados posteriormente). Os resultados obtidos com os sólidos SM4, SM5 e SM6 são apresentados no gráfico da Figura 31. Os cálculos dos valores de TOF foram baseados nos resultados de conversão obtidos em tempos de reação onde a velocidade da reação era máxima (inclinação máxima da curva cinética), tal como pode ser observado mais a frente na Figura 35a no tempo igual a 3 h para a esterificação do ácido oleico.

De fato, a atividade catalítica dos sólidos SM4, SM5 e SM6 (expressa em frequência de *turnover*, TOF) exibe uma clara correlação com a concentração de Mo na matriz de sílica, observa-se que os valores de TOF vão aumentando com o aumento da concentração de Mo na matriz, entretanto, este aumento não é linear. De acordo com o método Madon e Boudart, deve ter ocorrido dificuldade de transferência de massa dentro das partículas dos sólidos avaliados nas reações a 120 °C (inclinação próxima de 0,5 min⁻¹). O aumento da temperatura para 160 °C certamente promove o aumento do

número de colisões entre as espécies reagentes e os sítios ativos, melhorando, desta forma, a atividade dos catalisadores.

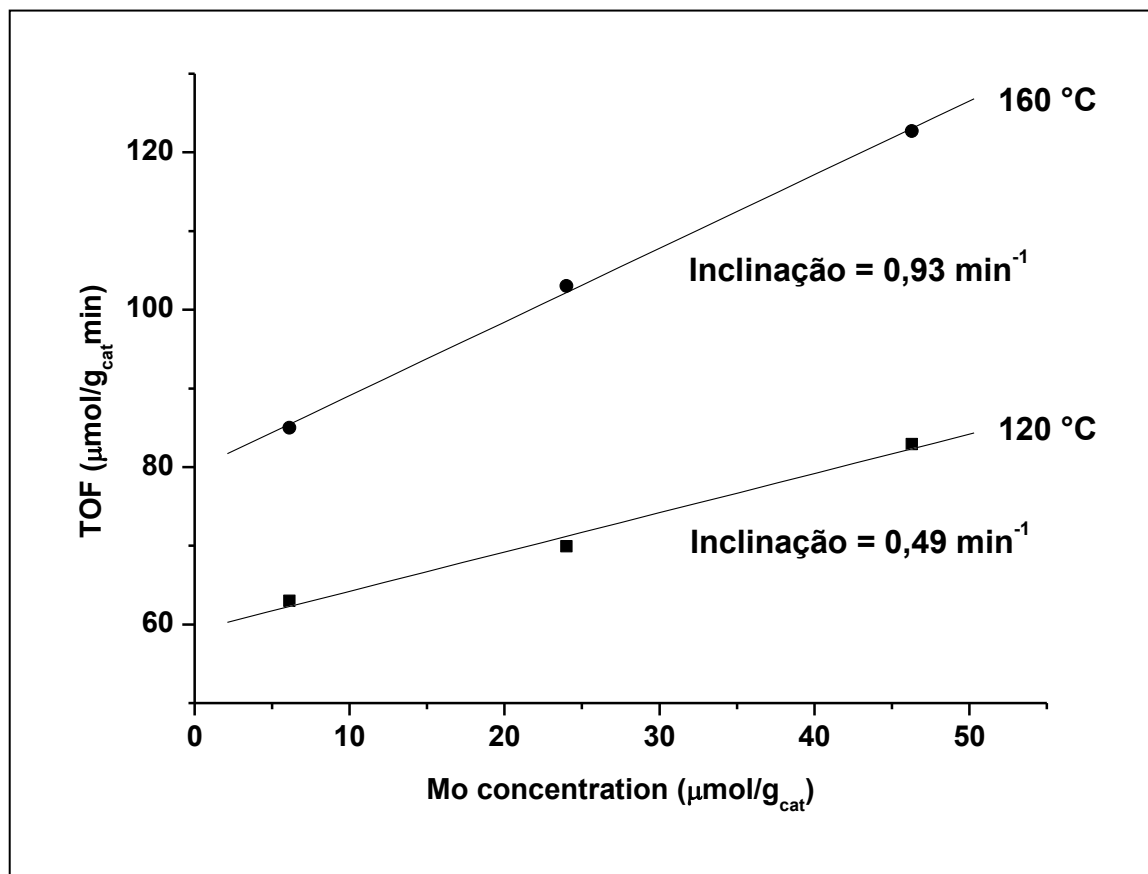


Figura 31: Dependência do TOF com a concentração de Mo para a esterificação do ácido oleico com etanol em diferentes temperaturas. TOF = número de mols de substrato convertido / massa do catalisador multiplicada pelo tempo de reação. Para todos os experimentos o TOF foi calculado para 3 h de reação.

Além disso, a inclinação da reta é maior a 160 °C (0,9 min⁻¹), indicando que em temperatura mais elevada, os fenômenos de resistência à transferência de massa são parcialmente superados. Nessa temperatura, a pressão de vapor do etanol alcança um valor em torno dos 9 bar, mais do que o dobro da pressão de vapor a 120 °C (Figura 13), o que deve favorecer o contato entre as espécies reagentes com o álcool na forma de vapor.

De acordo com os resultados das reações a 120 °C, é razoável inferir que, se o MoO₃ formado na superfície do sólido catalítico apresentasse maior dispersão,

provavelmente os fenômenos de resistência a transferência de massa seriam minimizados e a inclinação da reta se aproximasse da unidade. Além disso, de acordo com a Tabela 6, a área superficial dos sólidos SM1, SM2 e SM3 (utilizados nos experimentos catalíticos), diminui com o aumento da concentração de Mo e o volume de poro aumenta, indicando um possível preenchimento dos poros do sólido pelas espécies de Mo, onde somente as espécies que se fixassem próximas à extremidade superior dos poros seriam acessíveis às moléculas do substrato, impedindo o acesso às espécies que se fixassem no fundo dos poros (Figura 32).

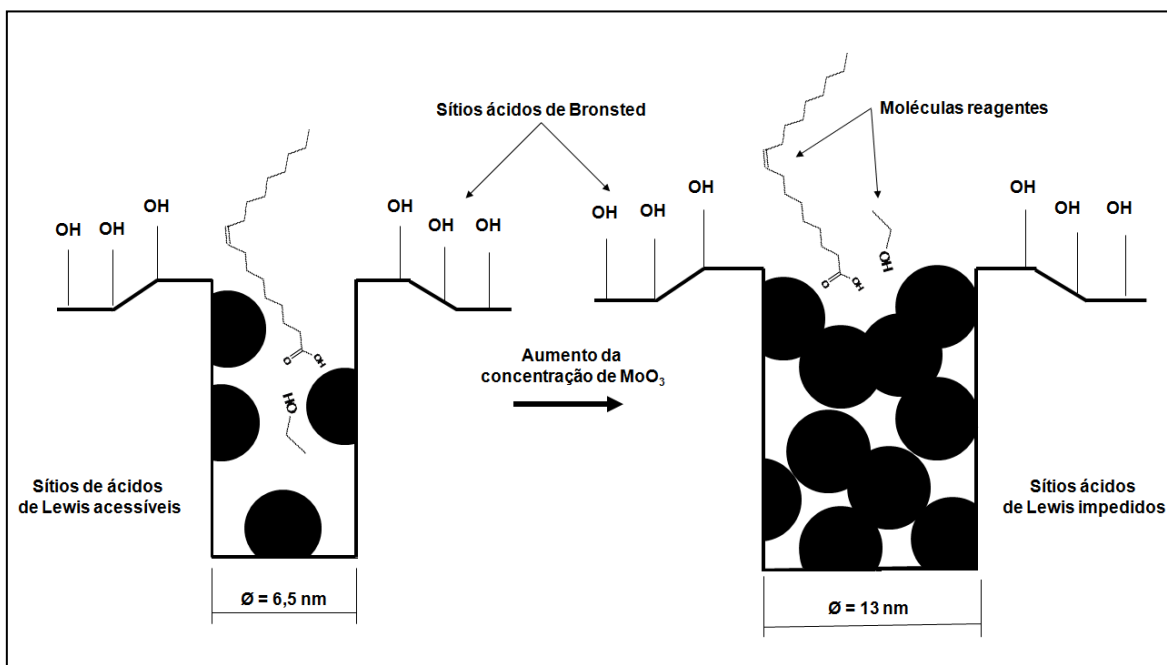


Figura 32: Aumento do tamanho médio de poro e diminuição do volume de poro com a entrada de mais microcristais de MoO_3 , responsáveis pela acidez de Lewis. A atividade catalítica aumenta devido ao aumento da concentração dos sítios ácidos, entretanto, muitos sítios ácidos ficam inacessíveis às moléculas reagentes.

Desta forma, esperava-se que a atividade catalítica dos sólidos fosse bastante pronunciada nas reações de esterificação de ácidos com tamanho de molécula menor. Sendo assim, o ácido propiônico foi avaliado frente à esterificação com etanol, uma vez que sua molécula é relativamente menor, baseado nesta hipótese levantada, poderia melhor acessar os sítios bloqueados para moléculas maiores, resultando em conversões

mais elevadas. Entretanto, quando o ácido propiônico foi usado em lugar do oleico a conversão obtida foi de apenas 14,3 % (Tabela 8, reação 7), sugerindo que as moléculas do ácido propiônico, pequenas e de polaridade muito mais elevada do que as moléculas dos ácidos láurico e oleico, estariam interagindo fortemente com os sítios ácidos dos catalisadores, ficando indisponíveis para a reação com as moléculas do álcool.

Esses resultados obtidos com o ácido propiônico em comparação com o oleico sugerem também que de maneira semelhante ao ácido propiônico, as moléculas sonda de n-butilamina, utilizada nos experimentos de caracterização do sólido (anteriormente discutidos) podem ter apresentado também comportamento semelhante, tendo sido fortemente quimissorvidas no interior dos poros, demandando elevada quantidade de energia (elevada temperatura) para que fossem dessorvidas. Além disso, devido à complexidade da rede de poros formada, as moléculas da amina poderiam interagir fortemente umas com as outras, requisitando mais energia para serem removidas dos poros, ocasionando a superestimativa da concentração de sítios ácidos nos sólidos (Tabela 7).

Embora os resultados de primeira reação tenham sido satisfatórios, durante o processo de reciclagem (reações 4 e 5, Tabela 8), houve um ligeiro decréscimo na conversão. O decréscimo da atividade catalítica pode estar associado ao decréscimo da concentração dos sítios ácidos. De acordo com a Tabela 7, para o sólido catalítico SM3A, a concentração dos sítios ácidos de adsorção química média e forte, diminuiu durante o estudo da capacidade de reciclagem.

A Figura 33 mostra a dependência da conversão com a concentração dos sítios ácidos de força média e forte nas amostras SM3A, SM3B e SM3C durante o processo de reciclagem. Por serem sítios comuns à sílica na ausência de espécies de Mo, os sítios onde ocorre fisiossorção e fraca quimissorção não foram associados à atividade catalítica dos sólidos estudados. Para os sítios onde ocorre quimissorção de intensidade média e forte, os quais não são comuns à sílica, o decréscimo da sua concentração parece ter acompanhado o decréscimo da concentração de Mo nos sólidos. Entretanto, de acordo

com as informações da Tabela 7, não é possível fazer uma associação direta entre a força de determinado sítio ácido e seu tipo (i.e. Lewis ou Bronsted-Lowry), provavelmente existam sítios de Bronsted-Lowry e de Lewis de força média e forte ao mesmo tempo.

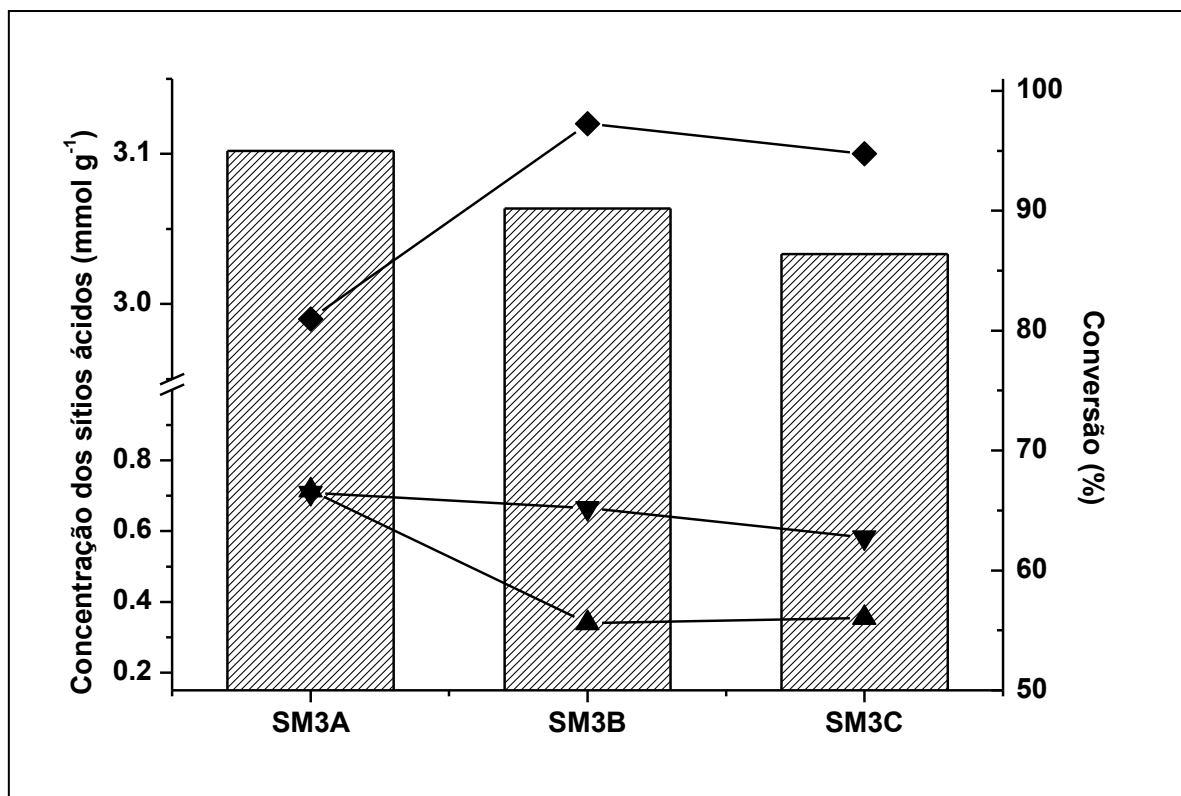


Figura 33: Dependência da conversão (barras) dos ésteres etílicos com a concentração dos sítios ácidos (linhas) dos sólidos catalíticos durante o processo de reciclagem. (◆) Sorção total, (▲) quimissorção média e (▼) quimissorção forte.

Sistemas semelhantes têm sido caracterizados por um grande número de técnicas, indicando que há uma forte interação entre o óxido metálico e a superfície da matriz. De acordo com Bernholc e colaboradores [24], para o sistema $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi proposto que as espécies WO_x existem isoladas como tetraedros de WO_4 ligados ao suporte e apresentam dois átomos de oxigênio duplamente ligados ao átomo de tungstênio. A acidez de Brønsted-Lowry é aumentada devido à mudança de configuração do tetraedro de WO_4 conforme aumenta o número de grupos substituintes ao redor do átomo de tungstênio (Figura 3). Além disso, outros sistemas têm sido propostos na literatura e sugerem o mesmo tipo de ambiente químico para o Mo imobilizado na sílica.

Recentemente, Adam e colaboradores [110], investigaram um catalisador formado pela imobilização de espécies de Mo em sílica amorfa sintetizada pelo processo sol-gel na oxidação do estireno em fase líquida. Baseados em vários dados experimentais, foi proposto que a superfície dos sólidos comportava espécies Mo^{5+} e Mo^{6+} coexistentes lado a lado, ligados pelo átomo de oxigênio a superfície da sílica.

Embora os ensaios por EPR não tenham indicado a existência de molibdênio em estado de oxidação reduzido, espera-se que a disposição dos átomos de Mo nos sistemas estudados neste trabalho seja semelhante ao proposto na literatura e que os sítios ácidos formados não devem ter apenas uma identidade. Desta forma, parece razoável sugerir que a atividade catalítica destes sólidos não deve estar associada somente a sítios ácidos de Lewis devido a presença de MoO_3 microcristalino imobilizado na sua superfície, mas também pela disponibilidade de sítios ativos de Bronsted-Lowry, que podem ser formados por átomos de Mo que fazem parte da rede de sílica, mais resistentes a um eventual processo de lixiviação.

De fato, as análises por ICP-OES dos sólidos catalíticos SM3A, SM3B e SM3C, durante o processo de reciclagem, indicaram que a lixiviação média foi da ordem de 10 % após as reações 4 e 5 (Tabela 8), próximo do decréscimo observado na concentração dos sítios ácidos fortes durante o processo de reciclagem.

O decréscimo na concentração dos sítios ácidos médios apresentou variação inconsistente com a variação da concentração de Mo nos sólidos, diminuindo acentuadamente entre as duas primeiras reações e sendo mantida constante entre a segunda e a terceira reação (Figura. 33). Dada a complexidade da rede de poros formada nos sólidos SM3, os sítios de força média podem ser os mais afetados pela quimissorção irreversível das moléculas reagentes, em um processo de desativação por envenenamento químico. Entretanto, diferentemente dos sítios de Lewis formados pela presença da fase microcristalina do MoO_3 depositada nos poros das partículas de sílica, os quais podem ter sua concentração diminuída por simples lixiviação, os sítios ácidos de

Bronsted-Lowry, que estão ligados à matriz de sílica, poderiam ser regenerados e reativados, mantendo sua concentração praticamente constante.

Além dos resultados de esterificação, os resultados de transesterificação do óleo de soja apontam para o que já foi discutido sobre a Figura 32, ou seja, o preenchimento dos poros, tornando alguns sítios ativos pouco acessíveis, pode ter efeito ainda mais pronunciado sobre moléculas reagentes de maior porte, tal como as moléculas dos triacilgliceróis.

Na tabela 9 são apresentados os resultados obtidos nas reações catalíticas de transesterificação do óleo de soja na presença dos sólidos SM1, SM2 e SM3A.

Tabela 9: Reações de transesterificação. Conversão em ésteres alquílicos.

Reação	Amostra	Conversão em ésteres alquílicos (%)	
		Metanol	Etanol
1	SM1	15,1	12,4
2	SM2	20,2	16,7
3	SM3A	29,2	22,3
4	SiO ₂	< 5	< 5

Condições experimentais: Razão molar óleo de soja:álcool 1:54, 10 % de catalisador em relação a massa de óleo, temperatura de 120 °C e tempo de reação de 20 h. Erro médio ± 10 %.

Em geral, os resultados obtidos nas reações de transesterificação foram bastante inferiores aos obtidos nas reações de esterificação. Tipicamente em reações de transesterificação, utiliza-se proporções de álcool bem mais elevadas (nesses experimentos 1:54). Novamente, semelhante aos resultados de esterificação, na reação de transesterificação o sólido SM3A apresentou atividade catalítica superior a dos sólidos SM1 e SM2, sugerindo novamente que a atividade catalítica está relacionada com a concentração dos sítios ácidos.

A Figura 34 apresenta os espectros obtidos a partir da análise de ^1H RMN dos produtos formados nas reações de transesterificação. Pode ser observado um detalhe das regiões mais importantes para o cálculo da conversão em ésteres alquílicos. É apresentado também, para efeito de comparação, o espectro de uma amostra padrão da mistura típica de ésteres obtida a partir da transesterificação do óleo de soja (Figura 32a).

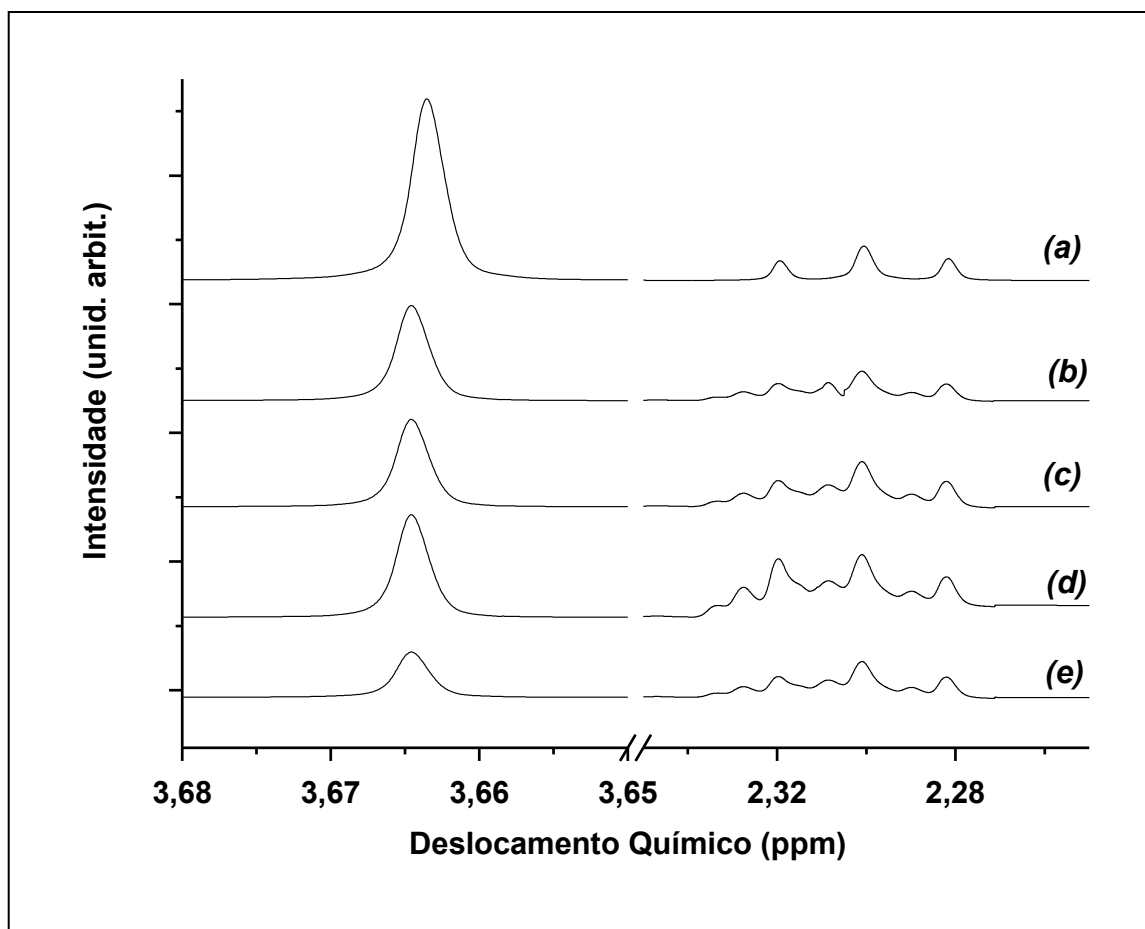


Figura 34: Espectros de ^1H RMN dos produtos das reações de transesterificação. (a) Padrão de ésteres alquílicos obtidos a partir do óleo de soja e produtos das reações com os sólidos (b) SM1, (c) SM2, (d) SM3A e (e) SiO_2 .

Tipicamente, o óleo de soja é formado majoritariamente por moléculas de triacilgliceróis com três tipos de moléculas de ácidos graxos ligados ao esqueleto do glicerol. A identidade de cada uma dessas três moléculas de ácidos graxos pode variar de acordo com o tipo de óleo. A composição aproximada do óleo de soja é: ácido palmítico

11,5 %, ácido esteárico 4,0 %, ácido oleico 24,5 %, ácido linoleico 53,0 % e ácido linolênico 7,0 % [111].

Pode-se observar que a relação entre as áreas dos sinais que aparecem na região de 3,66 e 2,30 ppm é bem mais elevada para a amostra do padrão do que para os produtos obtidos neste trabalho, indicando que a concentração dos átomos de hidrogênio do grupo $-OCH_3$, presentes somente nas moléculas que sofreram a transesterificação, é bem mais elevada no padrão do que nas demais amostras. Além disso, o sinal que aparece na região de 2,30 ppm, atribuído ao hidrogênio do grupo $-CH_2-$ das moléculas dos triacilgliceróis, é bem mais distorcido nas amostras (Figura 34b-e) do que no padrão. Isso ocorre quando a amostra analisada contém um elevado teor de triacilgliceróis, ou seja, quando se trata de uma amostra oriunda de uma reação de baixa conversão, pois, neste caso, ambas as moléculas, dos triacilgliceróis e dos ésteres, estão misturadas e seus átomos de hidrogênio entram em ressonância em regiões ligeiramente diferentes frente ao campo magnético [71].

4.4. Estudos cinéticos

Visando obter informações sobre o comportamento cinético desta classe de compostos discutida neste trabalho e comparar com resultados da literatura, um estudo sobre a dependência da conversão do ácido ao éster com o tempo de reação e a razão molar ácido:etanol foi realizado e os resultados são apresentados a seguir.

A Figura 35 apresenta os resultados cinéticos das reações de esterificação de ácido láurico e oleico realizadas na presença do sólido catalítico SM3A.

Tendo em vista que as melhores conversões na esterificação do ácido láurico pelo etanol ocorreram quando a razão molar foi mantida em 1:12, esta razão foi adotada quando o ácido oleico foi utilizado no estudo cinético.

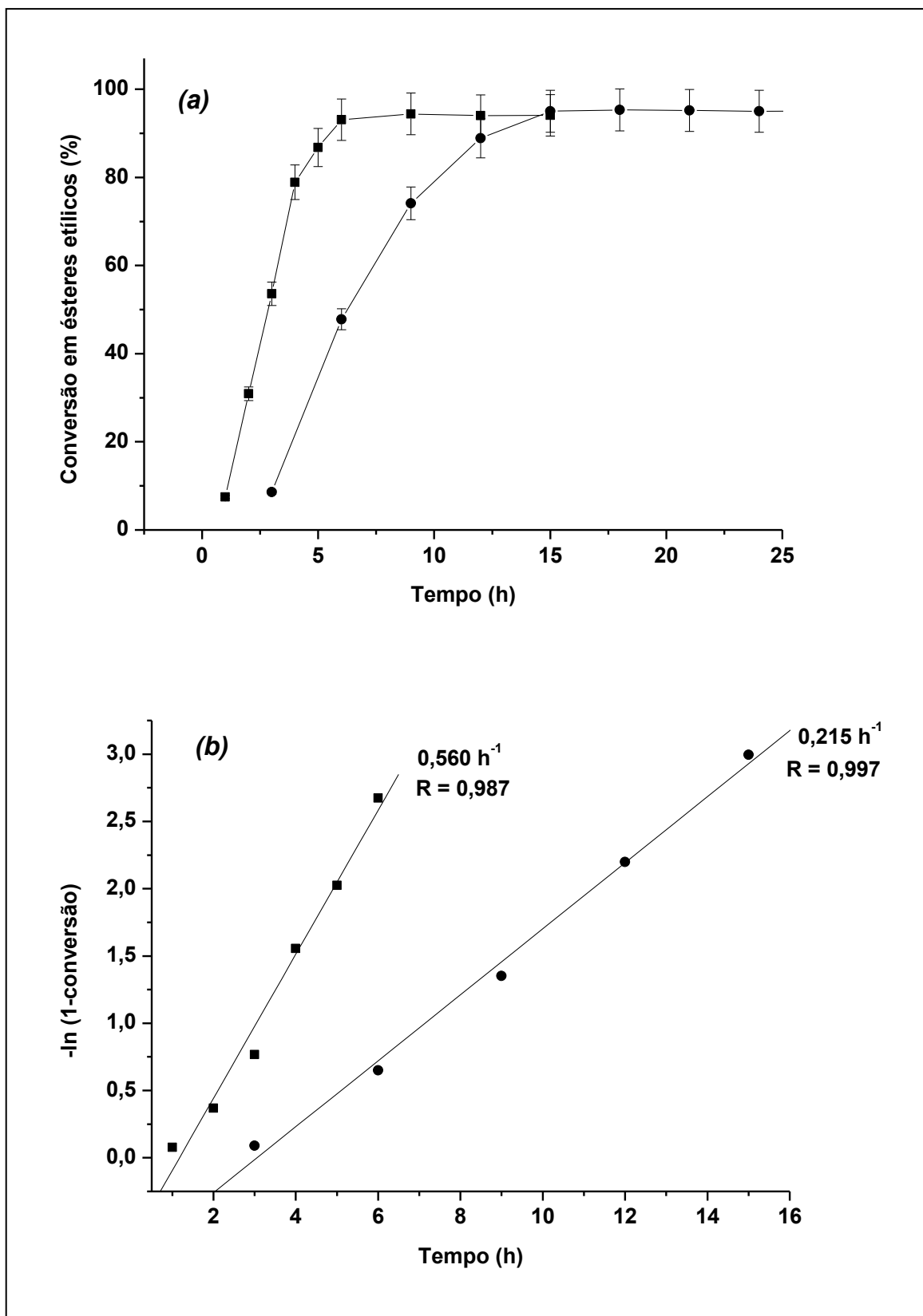


Figura 35: (a) Cinética da esterificação de ácidos graxos a diferentes razões molares ácido/álcool. Erro médio $\pm 5 \%$. (b) Correlação linear assumindo a cinética de pseudo-primeira ordem, sendo (■)1:12 ácido oleico/etanol e (●)1:12 ácido láurico/etanol.

Como pode ser visto na Figura 35a, as mais altas taxas de conversão foram obtidas com o aumento da proporção de álcool no meio de reação. Para o ácido láurico, o máximo de conversão (95,6 %) foi obtido após 15 horas de reação com razão ácido láurico:etanol de 1:12. Taxas de conversão menores foram obtidas conforme a razão molar ácido láurico:etanol foi diminuída, indicando a dependência da reação com a quantidade de etanol utilizada.

A cinética da esterificação do ácido oleico com etanol apresentou o mesmo perfil, com aumento da conversão conforme se aumentou o tempo de reação, entretanto, com o máximo de conversão (95,1 %) alcançado com apenas 6 horas de reação.

De acordo com a Fig. 35b, a cinética de esterificação para o ácido oleico é cerca de duas vezes mais rápida do que para o ácido láurico na presença de etanol e do sólido catalítico SM3A. Provavelmente, a interação do ácido oleico com a superfície polar do sólido catalítico deve ter sido facilitada pela presença da insaturação entre os carbonos 9 e 10 da molécula.

Granados e colaboradores [112] realizaram um estudo sistemático sobre a influência da polaridade de algumas moléculas na catálise de transesterificação na presença de catalisadores em meio homogêneo e heterogêneo. De acordo com o estudo, observou-se que a interação das moléculas com a superfície dos catalisadores contendo o grupo sulfonato (polar) foi facilitada quando se adicionou grupos polares (tais como bromo) na molécula do éster, desta forma, acredita-se que a insaturação do ácido oleico promova um aumento na polaridade da molécula do ácido graxo, grande o suficiente para que a interação com os sítios ácidos da superfície da sílica (superfície polar) seja fortemente facilitada. Entretanto, a intensidade da interação não deve ser tão elevada como foi sugerido para o ácido propiônico.

De acordo com Rocha Filho e colaboradores [113] a ordem da reação de esterificação pode ser determinada seguindo-se as definições clássicas da cinética química.

Considerando que o ácido láurico é consumido e alquil ésteres são produzidos, um gráfico linear de $-\ln(1-\text{conversão})$ contra o tempo de reação fornece a ordem da reação.

A Figura 35b mostra que a correlação linear entre os pontos obtidos experimentalmente pode ser caracterizado como uma reação de pseudo-primeira ordem, típico desta classe de reações quando se mantém a concentração do álcool constante. A constante de velocidade e o coeficiente de correlação linear correspondente são mostrados no gráfico da Figura 35b.

A energia de ativação da reação pode ser determinada a partir da equação de Arrhenius (2). Quando se conhece a constante de velocidade da reação, k , em diferentes temperaturas, pode-se construir um gráfico de $\ln k$ contra o inverso da temperatura. O valor da energia de ativação é obtido a partir da inclinação da reta obtida, como se segue:

$$k = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (2)$$

Onde, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante universal dos gases ideais e T é a temperatura (K).

Como pode ser visto na Figura 36, foi observada uma correlação linear entre os pontos do gráfico $\ln k$ contra $1/T$ na faixa de 60-120 °C. Para a esterificação etílica do ácido láurico (12 carbonos) a energia de ativação, E_a , obtida foi 57,6 kJ/mol e o fator pré-exponencial, A , foi $1,1 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$.

Para o ácido oleico (18 carbonos), obteve-se $E_a = 62,9 \text{ kJ/mol}$ e fator pré-exponencial, A , de $1,2 \times 10^8 \text{ h}^{-1}$, valores semelhantes considerando que as moléculas apresentam tamanho semelhante, o que requer aproximadamente a mesma quantidade de energia para sobrepujar a barreira da energia de ativação.

Em ambos os casos, a energia de ativação é consistente com os valores relatados na literatura, tais como, para a esterificação do ácido mirístico (14 carbonos), cuja energia

de ativação foi determinada como 22,51 kJ/mol [114] e na transesterificação catalítica do óleo de palma na faixa de 33,6 - 84 kJ/mol [115]. Outros pesquisadores também relataram valores de E_a dentro desta faixa citada [116, 117].

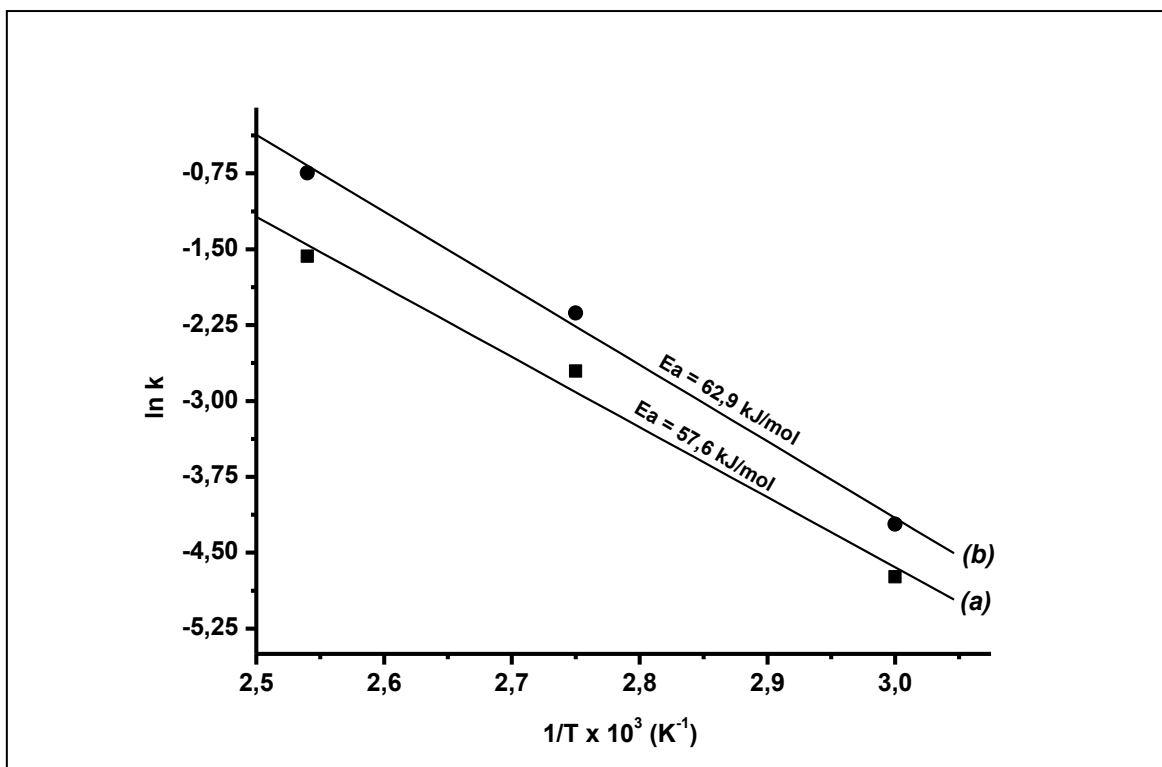


Figura 36: Gráfico do $\ln k$ contra $1/T$. Previsão da energia de ativação da reação de esterificação do (a) ácido láurico e (b) ácido oleico com etanol na presença dos sólidos SM3A.

Vários resultados relatados na literatura indicam que as reações de esterificação e transesterificação são fortemente dependentes de diversos fatores, tais como, a quantidade de álcool, o tempo de reação, a temperatura de reação e a concentração do catalisador. Desta forma, em geral, um sistema catalítico pode ser interessante porque requer pequeno excesso álcool e baixa concentração de catalisador, mas pode ser problemático ao exigir elevadas temperaturas, por exemplo, para que a reação seja processada.

A maioria dos sistemas investigados, disponíveis na literatura, relata o comportamento dos catalisadores frente à transesterificação de óleos vegetais contendo

alto teor de ácidos graxos livres, pois esta seria a matéria-prima mais adequada para esta classe de reações. Um catalisador para esterificação e/ou transesterificação para a produção de biodiesel, deve ser, idealmente, ativo na presença de ácidos graxos livres e/ou triacilgliceróis. O uso de óleos vegetais purificados (baixa acidez livre) encarece o processo global de obtenção do biocombustível.

Neste sentido, uma grande variedade de sólidos tem sido avaliada como possíveis catalisadores de transesterificação e esterificação ao mesmo tempo.

A atividade da peneira molecular Al-MCM-41 mesoporosa, sólido com características ácidas, foi avaliada na esterificação de diversos ácidos e alcoóis e verificou-se que, no caso da esterificação do ácido palmítico, apesar da concentração do catalisador e o tempo de reação terem sido relativamente pequenos, apenas 0,6 % em relação à massa do ácido graxo e 120 min, respectivamente, a razão molar álcool:ácido graxo foi bastante elevada (60:1) e a temperatura mediana (130 °C) [113].

Kiros e colaboradores [118], avaliou a atividade catalítica de sólidos básicos e ácidos na transesterificação do óleo de jatropha contendo elevado teor de ácidos graxos livres. As condições de reação foram relativamente brandas: concentração do catalisador 5,0 % em relação a massa do óleo, temperatura de 60 °C, razão molar óleo:álcool 1:6 e tempo de reação de 3 h. As conversões chegaram a 100 % no caso dos sólidos $\text{CaO}+\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Li-CaO}+\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Entretanto, já no terceiro ciclo de reações as conversões caíram para 80 % e os autores atribuíram à desativação dos catalisadores básicos a adsorção de CO_2 do ar presente do reator não selado. Este é um caso especial onde o sistema catalítico é, na verdade, formado pela combinação de um sólido que apresenta basicidade de Bronsted-Lowry (CaO) e outro sólido que apresenta o metal Fe com acidez de Lewis. Parece ser um sistema eficaz, pois, teoricamente, as espécies químicas atuam sinergeticamente.

Oliveira e colaboradores [119], estudou o uso de argila KSF e resina trocadora de íons Amberlite 15 na transesterificação do óleo de jatropha e obteve conversões em torno dos 70 %. As condições experimentais foram relativamente drásticas: temperatura

160 °C, razão molar óleo:álcool 1:12, tempo de reação 6 h, e concentração do catalisador 5,0 % em relação a massa de óleo. Nenhuma informação sobre reciclagem foi disponibilizada.

Dalai e colaboradores [120], testaram o heteropoliácido ácido 12-tungstofosfórico imobilizado em óxido de nióbio (Nb_2O_5) na transesterificação do óleo residual de processo de cocção contendo elevado teor de ácidos graxos livres, obtendo altas conversões em condições experimentais drásticas: temperatura 200 °C, razão molar óleo:álcool 1:18, tempo de reação 20 h, e concentração do catalisador 3,0 % em relação a massa de óleo. O catalisador foi monitorado durante cinco reações de reciclagem e não foi observada perda significativa das características iniciais.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os sistemas de sílica contendo Mo, brevemente relatados, observamos que os sistemas aqui discutidos mostraram-se mais ativos na esterificação dos ácidos graxos, apresentando, de certa forma, uma determinada seletividade para a formação de ésteres de cadeia mais longa, como o oleato e o laurato de etila e metila. Desta forma, os catalisadores SM1, SM2 e SM3 poderiam atuar em reações de esterificação/transesterificação de óleos vegetais com elevada acidez livre em associação com outros tipos de catalisadores ativos na transesterificação. Ou ainda, os catalisadores SM1, SM2 e SM3 poderiam ser utilizados para a esterificação seletiva de ácidos graxos livres em matrizes orgânicas de óleos vegetais.

A Tabela 10 apresenta um resumo dos catalisadores citados anteriormente, bem como outros encontrados na literatura.

Tabela 10: Conversão em biodiesel para vários catalisadores sólidos.

Tipo do catalisador	Tipo do óleo	Teor de ácidos graxos livres (%)	Condições experimentais ^a	Conversão (%)	Ref.
CaO + Fe ₂ (SO ₄) ₃	OJT	9	60 °C, 1:6, 3 h, 5 %	100	118
Argila KSF e Amberlite 15	OJT	6,5	160 °C, 1:12, 6 h, 5 %	70	119
Ácido 12 - tungstofosfórico / Nb ₂ O ₅	OSR	8,0	200 °C, 1:18, 20 h, 3 %	92	120
SO ₄ ²⁻ / SnO ₂ -SiO ₂	OJT	8,14	180 °C, 1:15, 2 h, 3 %	97	121
HPAs imobilizados	OSJ	10	200 °C, 1:27, 10 h, 3 %	93,5	122
Estearato de zinco/silica gel	OSR	15	200 °C, 1:18, 10 h, 3 %	98	123

^a Condições experimentais na seguinte ordem: temperatura, razão molar óleo:álcool, tempo de reação e concentração de catalisador. OJT = óleo de jatropha, OSR = óleo de soja residual, OSJ = óleo de soja.

Finalmente, a atividade catalítica dos sólidos preparados e avaliados neste trabalho parece ser susceptível a modulação pelo controle do grau de dispersão do MoO₃, que por sua vez, está profundamente associado a porosidade dos sólidos. Comparado a outros sólidos ácidos utilizados na produção de biodiesel, os catalisadores apresentados neste trabalho possuem algumas vantagens. Mais especificamente, a seqüência de etapas de síntese é simplificada, permitindo desta forma a síntese de ésteres alquílicos de alta pureza, sem a necessidade de etapas dispendiosas.

5. CONCLUSÕES

A busca por sistemas catalíticos sólidos, que solucionem alguns dos problemas enfrentados pelos sistemas homogêneos convencionais frente às reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais, apresenta diversas dificuldades.

Em se tratando de sólidos catalíticos imobilizados em matrizes inorgânicas, é necessário conhecer o tipo de sítio catalítico resultante da interação da matriz com a espécie catalítica e a resistência dos catalisadores imobilizados aos processos de lixiviação e desativação.

Neste trabalho, o processo sol-gel permitiu a obtenção de sólidos dos catalisadores de sílica contendo Mo que apresentaram acidez de Lewis e Bronsted. Entretanto, a homogeneidade dos sólidos sintetizados foi comprometida quando a concentração de Mo aumentou significativamente.

Os postulados de Tanabe para misturas de óxidos foram fundamentais para a explicação da acidez dos sólidos. Foi possível observar que a formação de sítios ácidos depende do plano cristalográfico do MoO_3 envolvido na interação com a matriz de sílica.

A análise da força e distribuição dos sítios ácidos por dessorção da n-butilamina permitiu inferir que pode ter ocorrido formação de multicamadas da amina na complexa rede de poros e interstícios formados nos sólidos, dificultando a saída das moléculas sonda, demandando mais energia do que o esperado.

O teste de Madon e Boudart também foi importante no sentido de verificar uma considerável resistência a transferência de massa dentro das partículas conforme a concentração da fase MoO_3 aumentou. Essa resistência de massa prejudica intensamente a atividade catalítica dos sólidos, sendo menos intensa quando a temperatura do sistema foi aumentada.

A atividade catalítica dos sólidos foi monitorada frente a esterificação dos ácidos láurico e oleico, na presença de metanol ou etanol. Altas conversões, superiores a 90 %

em massa, foram obtidas, sendo praticamente indiferente a utilização de metanol ou etanol. A atividade dos catalisadores foi bem menor frente a reações de transesterificação, indicando que a porosidade dos sólidos, associada à formação de cristalitos de MoO_3 podem ter impedido o acesso de moléculas maiores aos sítios ativos.

Os sólidos catalíticos puderam ser recuperados e reciclados. As conversões foram comprometidas pelo decréscimo da concentração dos sítios ácidos, o que pode ser atribuído à lixiviação de parte dos microcristais de MoO_3 ou inativação dos sítios ácidos por moléculas polares.

A atividade catalítica dos sólidos parece estar relacionada a diferentes tipos de sítios caracterizados por apresentarem diferentes forças de adsorção e, possivelmente, por apresentarem diferentes identidades, tais como, sítios ácidos disponíveis na superfície, sítios ácidos disponíveis nos poros, sendo que o acesso a eles seria regulado pelo tamanho dos poros, e sítios ácidos de difícil acesso que seriam formados por espécies de Mo fazendo parte da rede de sílica.

A boa concordância linear entre os resultados experimentais de cinética evidenciam o comportamento típico de uma reação de pseudo-primeira ordem. A energia de ativação calculada para a reação de esterificação dos ácidos láurico e oleico é da ordem de 60 kJ/mol, dentro da faixa esperada para esta classe de reações.

Os sistemas estudados podem ser considerados alternativas interessantes aos processos homogêneos convencionais, visto que apresentaram alta conversão em condições relativamente brandas de reação com ésteres de pureza elevada. Além disso, os sólidos investigados neste trabalho são razoavelmente fáceis de serem obtidos além de serem estáveis e resistentes às condições de reação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K.I. Zamaraev, Catal. Today 35 (1997) 3.
- [2] F.J. Keil, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 5473.
- [3] H. Matsumoto, M. Shimizu, H. Sato, Build. Environ. 44 (2009) 1371.
- [4] P. Gayán, C. Duesco, A. Abad, J. Adanez, L.F. de Diego, G. García-Labiano, Fuel 88 (2009) 1016.
- [5] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [6] C.H. Bartholomew, Appl. Catal. A; Gen. 212 (2001) 17.
- [7] J.H. Sinfelt, Surf. Sci. 500 (2002) 923.
- [8] H. Blaser, M. Studer, Appl. Catal. A: Gen. 189 (1999) 191.
- [9] H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, I. Ni, Renew. Sust. Energ. Rev. 13 (2009) 845.
- [10] K.A. Jorgensen, Chem. Rev. 89 (1989) 451.
- [11] S.V. Kotov, S. Boneva, T. Kolev, J. Mol. Catal. A: Chem. 154 (2000) 121.
- [12] G.L. Linden, M.F. Farona, Inorg. Chem. 16 (1977) 3170.
- [13] K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, S. Mckenzie, R.C. Pitkethly, P.J. Robinson, J. Organomet. Chem. 87 (1975) 203.
- [14] J.G.P. Espínola, J.M.P Freitas, S.F. Oliveira, C. Airoidi, Colloid. Surface. 68 (1992) 261.
- [15] I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, N. Horns, P.R. Piscina, J.L.G. Fierro, J. Mol. Catal. A: Chem. 95 (1995) 147.
- [16] H. Hattori, N. Asada, K. Tanabe, B. Chem. Soc. JPN. 51 (1978) 1704.
- [17] X. Xia, R. Jin, Y. He, J. Deng, H. Li, Appl. Surf. Sci. 165 (2000) 255.
- [18] B.H. Davis, J. Catal. 55 (1978) 158.
- [19] J.L. García-Gutiérrez, G.A. Fuentes, M.E. Hernández-Terán, P. García, F. Murrieta-Guevara, F. Jiménez-Cruz, Appl. Catal. A: Gen. 334 (2008) 366.

- [20] S.J. Hilsenbeck, R.E. McCarley, R.K. Thompson, L.C. Flanagan, G.L. Schrader, J. Mol. Catal. A: Chem. 122 (1997) 13.
- [21] Q. Shu, Q. Zhang, G. Xu, J. Wang, Food Bioprod. Process. 87 (2009) 164.
- [22] J. Gong, X. Ma, S. Wang, M. Liu, X. Yang, G. Xu, J. Mol. Catal. A: Chem. 207 (2004) 215.
- [23] A. Corma, Chem. Rev. 95 (1995) 559.
- [24] J. Bernholc, J.A. Horsley, L.L. Murrel, L.G. Sherman, S. Soled, J. Phys. Chem. 91 (1987) 1526.
- [25] K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47 (1974) 1064.
- [26] J.R. Sohn, H.W. Kim, Y.II. Pae, J. Ind. Eng. Chem. 7 (2011) 160.
- [27] E.L. Moreno, K. Rajagopal, Quím. Nova, 32 (2009) 538.
- [28] R.L. Smith, G.S. Rohrer, J. Catal. 184 (1999) 49.
- [29] A. Andersson, S. Hansen, J. Catal. 114 (1988) 332.
- [30] F. Marme, G. Coudurier, J.C. Védrine, Micropor. Mesopor. Mat. 22 (1998) 151.
- [31] P.M. Rao, A. Wolfson, S. Kababya, S. Vega, M.V. Landau, J. Catal. 232 (2005) 210.
- [32] L. Pesaresi, D.R. Brown, A.F. Lee, J.M. Montero, H. Williams, K. Wilson, Appl. Catal. A: Gen. 360 (2009) 50.
- [33] A. Behr, U. Shuller, K. Baurer, D. Maschmeyer, K.D. Wiese, F. Nierlich, Appl. Catal. A: Gen. 357 (2009) 34.
- [34] C. Della Pina, E. Falletta, M. Rossi, A. Sacco, J. Cat. 263 (2009) 92.
- [35] P.G. Menon, Chem. Rev. 94 (1994) 1021.
- [36] G. Rothenberg, Catalysis - Concepts and Green Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [37] K. Kleiner, Nature Reports 2 (2008) 9.
- [38] S.K. Hoekman, Renew. Energ. 34 (2009) 14.
- [39] J.H. Ullmanen, G.P.J. Verbong, R.P.J.M. Raven, Renew. Sustain. Energ. Rev. 13 (2009) 1406.

- [40] F. Rosillo-Calle, L.A.B. Cortez, Biomass and Bioenergy, Biomass Bioenerg. 14 (1998) 115.
- [41] I.C. Macedo, J.E.A. Seabra, J.E.A.R. Silva, Biomass Bioenerg. 32 (2008) 582.
- [42] Disponível em: <http://www.curitiba.pr.gov.br/noticias/biodiesel-b100-e-referencia-em-congresso/23976>.
- [43] L. Fjerbaek, K.V. Christensen, B. Norddahl, Biotechnol. Bioeng. 102 (2009) 1298.
- [44] J. Svensson, P. Adlercreutz, Eur. J. Lipid Sc. Technol. 110 (2008) 1007.
- [45] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L. Attanatho, P. Jenvanitpanjakul, Chem. Eng. J. 116 (2006) 61.
- [46] W. Xie, H. Peng, L. Chen, Appl. Catal. 300 (2006) 67.
- [47] G. Arzamendi, I. Campo, E. Arguiñarena, M. Sánchez, M. Montes, L.M. Gandía, Chem. Eng. J. 134 (2007) 123.
- [48] W. Xie, H. Peng, L. Chen, Appl. Catal. 300 (2006) 67.
- [49] F.R. Abreu, D.G. Lima, E.H. Hamú, C. Wolf, P.A.Z. Suarez, J. Mol. Catal. A: Chem. 209 (2004) 29.
- [50] Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr., X. Mo, Appl. Catal. A: Gen. 331 (2007) 138.
- [51] E. Leclercq, A. Finiels, C. Moreau, J. Am. Oil Chem. Soc. 78 (2001) 1161.
- [52] D.E. López, J.G. Goodwin, Jr., D.A. Bruce, J. Catal. 245 (2007) 381.
- [53] S. Nakagaki, A. Bail, V.C. Santos, V.H. Rodrigues de Souza, H. Vrubel, F.S. Nunes, L.P. Ramos, Appl. Catal. A, Gen. 351 (2008) 267.
- [54] V.C. dos Santos, A. Bail, H.O. Okada, L.P. Ramos, K.J. Ciuffi, O.J. Lima, S. Nakagaki, Energy & Fuels, 25 (2011) 2794.
- [55] G. Knothe, J. van Gerpen, J. Kahl, The Biodiesel Handbook, AOCS Press, Champaign, 2006.
- [56] P.R. Muniyappa, S.C. Brammer, H. Noureddini, Bioresour. Technol. 56 (1996) 19.
- [57] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates, Bioresour. Technol. 89 (2003) 1.
- [58] E. Lois, Fuel 86 (2007) 1212.

- [59] S.V. Ranganathan, S.L. Narasimhan, K. Muthukumar, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3975.
- [60] M. Ziejewski, K.R. Kaufman, A.W. Schwab, E.H. Pryde, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1620.
- [61] H. Kim, B. Kang, M. Kim, Y.M. Park, D. Kim, J. Lee, K. Lee, *Catal. Today* 93-95 (2004) 315.
- [62] F. Ma, M.A. Hanna, *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 1.
- [63] H. Kim, B. Kang, M. Kim, Y.M. Park, D. Kim, J. Lee, K. Lee, *Catal. Today* 93-95 (2004) 315.
- [64] D.M. Alonso, R. Mariscal, R. Moreno-Tost, M.D. Zafra Poves, M.L. Granados, *Catal. Commun.* 8 (2007) 2074.
- [65] C.R. Dias, M.F. Portela, C.G. Bond, *J. Catal.* 157 (1995).
- [66] C.M. Garcia, L.L. Marciniuk, S. Teixeira, U. Schuchardt, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6608.
- [67] I.E. Wachs, G. Deo, B.M. Weckhuysen, A. Andreini, M.A. Vuurman, M. Boer, M.D. Amiridis, *J. Catal.* 161 (1996) 211.
- [68] M. Schneider, T. M. Duff, M. Wildberger, A. Baiker, *J. Catal.* 147 (1994) 500.
- [69] International Molybdenum Association – www.imoa.info
- [70] D.B. Fonseca, G.L.V. Coelho, *Quím. Nova* 30 (2007) 2007.
- [71] U. Schuchardt, R.M. Vargas, G. Gelbard, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 109 (1996) 37.
- [72] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [73] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [74] JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Standard Chart: 36-0030, 1981.
- [75] V.A. Murashov, A.V. Rozantsev, A.N. Klimenko, T.A. Zharinova, *Rus. J. Inorg. Chem.* 30 (1985) 2966.
- [76] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., San Diego, 1990.

- [77] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- [78] L. Balzano, D. Cauzzi, D. Cauzzi, C. Mucchino, G. Predieri, A. Tiripicchio, J. Mol. Catal. A: Chem. 204 (2003) 737.
- [79] A.S. Alfaya, L.T. Kubota, Quím. Nova 25 (2002) 835.
- [80] E.J. Nassar, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, Quím. Nova 25 (2002) 27.
- [81] L.L. Hench, J.K. West, Chem. Rev. 90 (1990) 33.
- [82] W.D. Callister Jr, Fundamentals of Materials Science and Engineering. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [83] R.D. Gonzalez, T. Lopez, R. Gomez, Catal. Today 35 (1997) 293.
- [84] E. McCarron III, J. Calabrese, J. Solid State Chem. 91 (1991) 121.
- [85] A. Hamoudi, A. Amoudi, L. Khouchaf, C. Depecker, B. Revel, L. Montagne, P. Cordier, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 5074.
- [86] S. Braun, L.G. Appel, V.L. Camorim, M. Schmal, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 6584.
- [87] Y.V. Plyuto, I.V. Babich, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, Appl. Surf. Sci. 119 (1997) 11.
- [88] S.O. Grim, L.J. Matienzo, Inorg. Chem. 14 (1975) 1014.
- [89] S.S. Kistler, E.A. Fischer, I.R. Freema, Am. Chem. Soc. 65 (1942) 1909.
- [90] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Catal. Today 41 (1998) 207.
- [91] H.A. Dabbagh, E. Rasti, M.S. Yalfani, F. Medina, Mater. Res. Bull. 46 (2011) 271.
- [92] Q. Wu, F. Zhang, J. Yang, Q. Li, B. Tu, D. Zhao, Microporous Mesoporous Mater. 143 (2011) 406.
- [93] C.B. Rodella, V.R. Mastelaro, J. Phys. Chem. Solid. 64 (2003) 833.
- [94] T. López, K.A. Espinoza, A. Kozina, P. Castillo, A. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso, R. Alexander-Katz, Langmuir 27 (2011) 4004.
- [95] C.S. Alfenas, G.P. Ricci, E.H. de Faria, M. Saltarelli, O.J. de Lima, Z.N. da Rocha, E.J. Nassar, P.S. Calefi, L.B. Montanari, C.H.G. Martins, K.J. Ciuffi, J. Mol. Catal. A: Chem. 338 (2011) 65.

- [96] G.A.H. Mekhemer, H.M. Ismail, *Colloids Surf. A: Physic. Chem. Eng. Aspects* 235 (2004) 129.
- [97] J. Yan, A.M. Buckley, M. Greenblatt, *J. Non-Cryst. Solids* 180 (1995) 180.
- [98] J.R. Sohn, H.W. Kim, Y. Il. Pae, *J. Ind. Eng. Chem.* 7 (2011) 160.
- [99] D.M.A. Melo, W.S.C. Sousa, L.B. Zinner, M.A.F. Melo, H.E. Silva, A.G. Souza, *Thermochim. Acta* 328 (1999) 195.
- [100] M. Perissinoto, M. Lenarda, L. Storato, R. Ganzerla, *J. Mol. Catal.* 121 (1997) 103.
- [101] J.L. Foschiera, T.M. Pizzolato, E.V. Benvenuto, *J. Braz. Chem. Soc.* 12 (2001) 159.
- [102] M.A. Melo, J.A.C. Ruiz, E.V. Sobrinho, M.A.F. Melo, A.E. Martinelli, L.B. Zinner, *J. Sol. State Chem.* 171 (2003) 217.
- [103] A. Gervasini, C. Messi, D. Flahaut, C. Guimon, *Appl. Catal. A* 367 (2009) 113.
- [104] S. Gesari, B. Irigoyen, A. Juan, *Quim. Nova* 20 (2007) 99.
- [105] Y. Hana, C. Lua, D. Xua, Y. Zhanga, Y. Hub, H. Huang, *Appl. Catal. A* 396 (2011) 8.
- [106] V.G. Teixeira, F.M.B. Coutinho, A.S. Gomes, *Quim. Nova*, 24 (2001) 808.
- [107] R.J. Madon, M. Boudart, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 21 (1982) 438.
- [108] R.M. Korus, E.J. Novak, *Chem. Eng. Sci.* 22 (1967) 470.
- [109] I. Balint, A. Miyazaki, K. Aika, *React. Kinet. Catal. Lett* 85 (2005) 189.
- [110] F. Adam, A. Iqbal, *Microporous Mesoporous Mater.* 141 (2011) 119.
- [111] J.M. Haas, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 1087.
- [112] D.M. Alonso, M.L. Granados, R. Mariscal, A. Douhal, *J. Catal.* 262 (2009) 18.
- [113] A.C. Carmo Jr, L.K.C. de Souza, C.E.F. da Costa, E. Longo, J.R. Zamian, G.N. da Rocha Filho, *Fuel* 88 (2009) 461.
- [114] D. Rattanaphra, A.P. Harvey, A. Thanapimmetha, P. Srinophakun, *Renew. Energ.* 36 (2011) 2676.
- [115] I. Zhang, B. Sheng, Z. Xin, Q. Liu, S. Sun, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8144.
- [116] M. Berrios, J. Siles, M.A. Martín, A. Martín, *Fuel* 86 (2007) 2383.
- [117] D.J. Vujicic, D.D. Comic, A. Zarubica, R. Micic, G. Boskovic, *Fuel* 89 (2010) 2054.
- [118] A.K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, *Energy* 36 (2011) 2693.

- [119] A.F. Zanette, R.A. Barella, S.B.C. Pergher, H. Treichel, D. Oliveira, M.A. Mazutti, *Renew. Energy* 36 (2011) 726.
- [120] K. Srilatha, T. Issariyakul, N. Lingaiah, P.S.S. Prasad, J. Kozinski, A.K. Dalai, *Energy Fuels* 24 (2010) 4748.
- [121] G. Kafuku, K.T. Lee, M. Mbarawa, *Chem. Papers* 64 (2010) 734.
- [122] A. Baig, F.T.T. Ng, *Energy Fuels* 24 (2010) 4712.
- [123] K. Jacobson, R. Gopinath, L.C. Meher, A.K. Dalai, *Appl. Catal. B Environ.* 85 (2008) 86.

7. ANEXOS

Anexo 1 – Adsorção em Sólidos

7.1. Processos de adsorção em sólidos

Sólidos inorgânicos, tais como a sílica, a alumina e o negro de fumo (uma variedade amorfa do carvão com elevada pureza), são genericamente classificados como suportes, pois determinadas espécies químicas ativas podem ser imobilizadas nesses sólidos. Tais suportes apresentam poros que oferecem alta área superficial interna. Os suportes, em geral, apresentam um sistema de poros com formas bastante irregulares e os poros podem ser classificados como macroporos, devido aos espaços entre cristalitos individuais, (diâmetro > 50 nm), mesoporos (diâmetro na faixa de 2-50 nm) e microporos com dimensão característica (diâmetro < 2 nm).

Um suporte adequado deve oferecer: controle da área superficial e da porosidade, estabilidade térmica e elevada resistência mecânica contra esmagamento e atrito.

Como a área superficial e o tamanho de poro são propriedades de fundamental importância para qualquer catalisador ou suporte, o objetivo deste anexo é fazer uma breve descrição de como essas propriedades são medidas.

Um sólido é considerado poroso quando as imperfeições na sua superfície apresentam profundidade maior do que a largura (Figura A1).

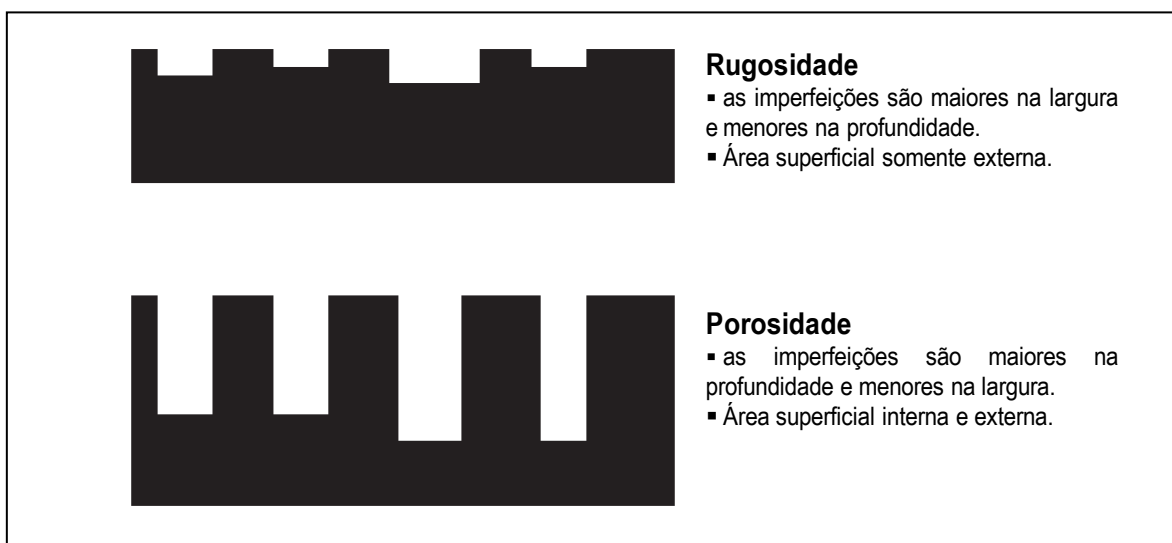


Figura A1: Esquema representativo da diferença entre rugosidade e porosidade.

Os poros de um sólido podem apresentar as mais variadas formas. Nas zeólitas, por exemplo, têm-se canais microporosos e estruturas na forma de gaiola, enquanto os poros da sílica gel são formados por interstícios entre esferas. A alumina e o negro de fumo, por outro lado, possuem estruturas na forma de pratos, resultando em poros na forma de fendas.

7.1.1. Área superficial

O princípio da técnica da determinação de uma área superficial é simples: adsorver fisicamente um gás inerte, tal como, argônio ou nitrogênio e determinar quantas moléculas são necessárias para formar uma monocamada completa. No caso do N_2 , por exemplo, sua monocamada ocupa uma área de $0,162 \text{ nm}^2$ a 77 K , a área superficial total é calculada diretamente com base nestes valores. Na prática, as moléculas podem condensar em pequenos poros. De fato, quanto mais estreitos os poros, mais facilmente a condensação do N_2 ocorrerá. Esse fenômeno de condensação capilar nos poros pode ser usado para determinar os tipos de poros e sua distribuição em um sistema.

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente.

O primeiro modelo para a determinação da área de superfície em sólidos foi desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller na década de 1940 (conhecido como método BET), ainda permanece a ferramenta mais difundida para determinar o volume da monocamada (V_m) do adsorvato e, conseqüentemente, a área superficial de um sólido pela equação:

$$\text{Área superficial} = (V_m / 22414) N_a \sigma$$

Onde: N_a é o número de Avogadro e σ a área coberta por uma molécula de N_2 . V_m pode ser estimado pelos três parâmetros da equação BET, assumindo que:

1. O calor de adsorção da primeira monocamada é constante (a superfície é uniforme no que diz respeito à adsorção).
2. As interações laterais das moléculas adsorvidas são negligenciáveis.
3. As moléculas adsorvidas podem agir como nova superfície de adsorção e o processo pode se repetir formando novas camadas.
4. O calor de adsorção é igual ao calor de condensação em todas as camadas, exceto na primeira camada.

Desconsiderando o longo desenvolvimento matemático deste somatório, obtém-se a expressão denominada equação de BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \left[\frac{c - 1}{V_m c} \right] P/P_0$$

Onde: $c = \exp[(Q_1 - Q_L)/RT]$, com Q = calor de adsorção em uma monocamada.

Um gráfico de $P/V(P_0 - P)$ versus P/P_0 resulta em uma reta de coeficiente angular igual a $(c - 1)/V_m c$ e coeficiente linear igual a $1/V_m c$. Essa expressão pode descrever as isotermas dos tipos I, II, III e o formato é definido pela magnitude de c.

Quando um sólido (adsorvente) é exposto a um gás ou vapor (adsorvato) em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido.

A quantidade de gás adsorvida depende do tipo de interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto dependente da natureza dessas espécies. O processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvido.

A adsorção física, também denominada adsorção de van der Waals (ou simplesmente fisiossorção), é causada por forças de interação entre as moléculas. Este processo pode ser comparado com a condensação de vapor para formação de um líquido, que só é importante a temperaturas abaixo da temperatura crítica do gás. Acima da temperatura crítica a substância gasosa não pode ser condensada por compressão isotérmica.

A adsorção química ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato com energia quase tão alta quanto a de formação de ligações químicas. As principais diferenças entre os dois tipos de adsorção são apresentadas na Tabela A1.

Tabela A1: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção física	Adsorção química
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2 - 6 kcal/mol	Calor de adsorção = 10 - 200 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área superficial específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma

revela muitos detalhes sobre as características do material. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás.

Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V em condição padrão de temperatura e pressão (0 °C e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde.

A Figura A2 é uma representação idealizada da isoterma de adsorção física em um sólido não poroso ou macroporoso (tamanho de poro maior do que 50 nm) ou ainda para alguns tipos de sólidos mesoporosos (tamanho de poro na faixa de 2 a 50 nm). Em baixas pressões a superfície está somente parcialmente ocupada pelo gás, até que em uma determinada região de pressão mais elevada (chamada de ponto B na curva) a monocamada está totalmente preenchida e a isoterma atinge um patamar. Esta parte da isoterma, do ponto de pressão zero até o ponto B, é equivalente a isoterma de Langmuir. Em pressões mais altas, uma segunda camada começa a se formar, seguida pela formação irrestrita de multicamadas, o que é equivalente à condensação, i.e. formação de uma camada líquida. A IUPAC aceita a classificação desse tipo de isoterma como isoterma do Tipo-II.

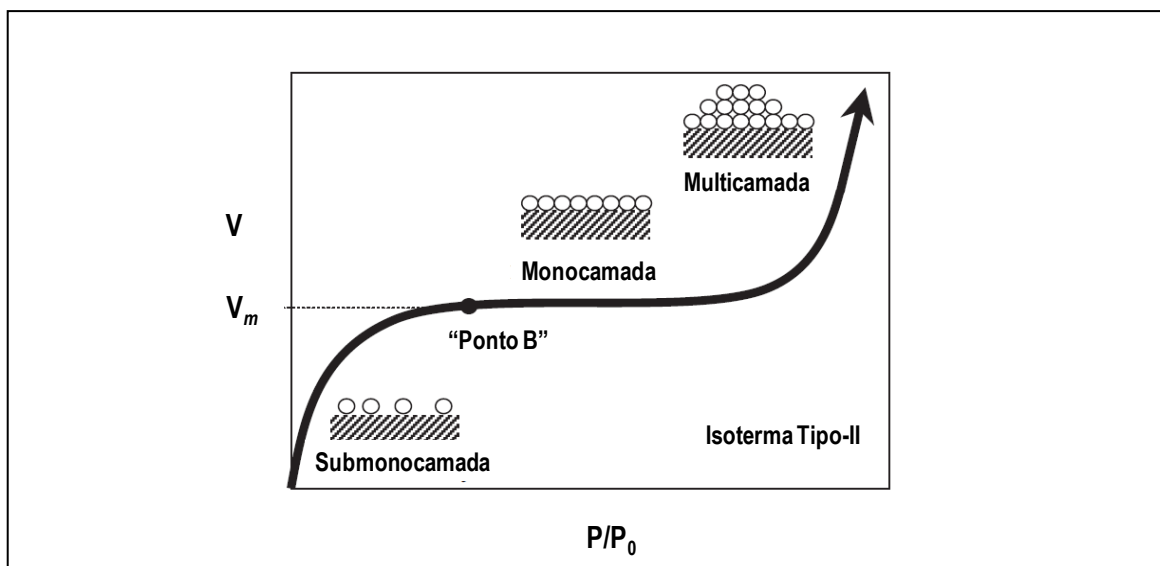


Figura A2: Isoterma do Tipo-II. V_m é o volume de gás necessário para formar uma monocamada.

Se o sistema contém predominantemente microporos (poros com tamanho menor do que 2 nm), i.e. zeólitas ou carbono de alta área superficial ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a formação de multicamadas é limitada pelo tamanho dos poros. A adsorção em um material microporoso de dimensões relativamente infinitas é descrita pela isoterma do Tipo-I. Neste caso, a medida do patamar é equivalente ao volume dos microporos (Figura A3).

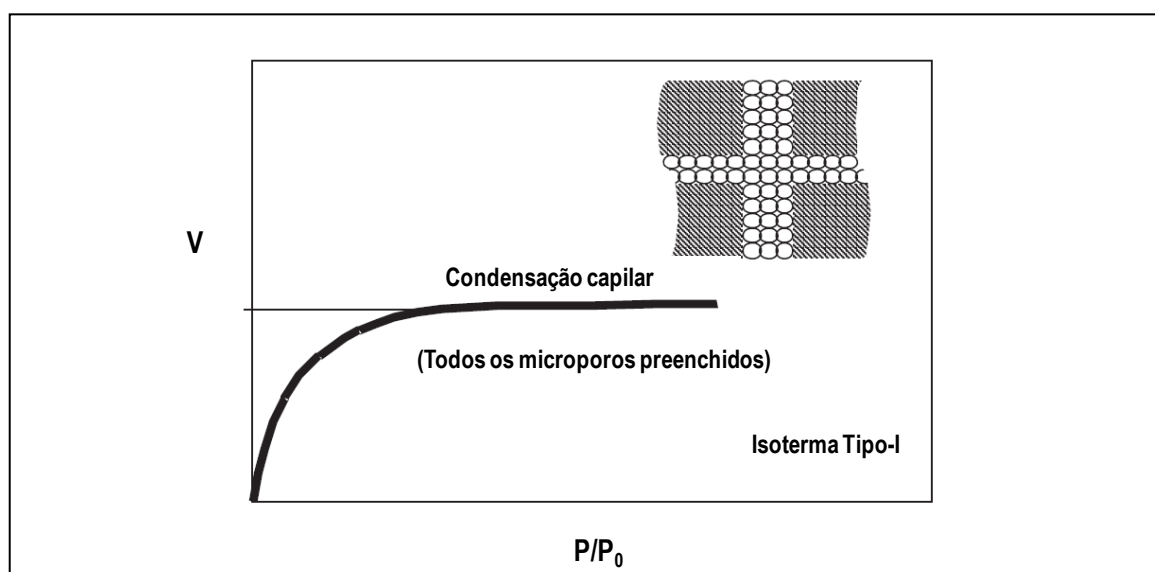


Figura A3: Isoterma do Tipo-I. Isoterma tipicamente observada para zeólitas.

Finalmente, para materiais mesoporosos que não possuem elevada dispersão do tamanho de poros, é observado primeiramente o preenchimento da monocamada em pressões relativamente baixas, assim como na isoterma do Tipo-II, seguida pela formação de multicamadas até a condensação capilar dentro dos poros, limitando a quantidade de gás que pode ser acomodado no material. A remoção das moléculas do gás dos poros apresentará o efeito da histerese: o gás deixa os poros com uma pressão de equilíbrio menor do que aquela que possuía quando entrou nos poros, porque as forças capilares precisam ser superadas. Esse tipo de isoterma do Tipo-IV é comum em suportes como sílica ou alumina com área superficial de poucas centenas de $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão do tamanho dos poros. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção (Figura A4).

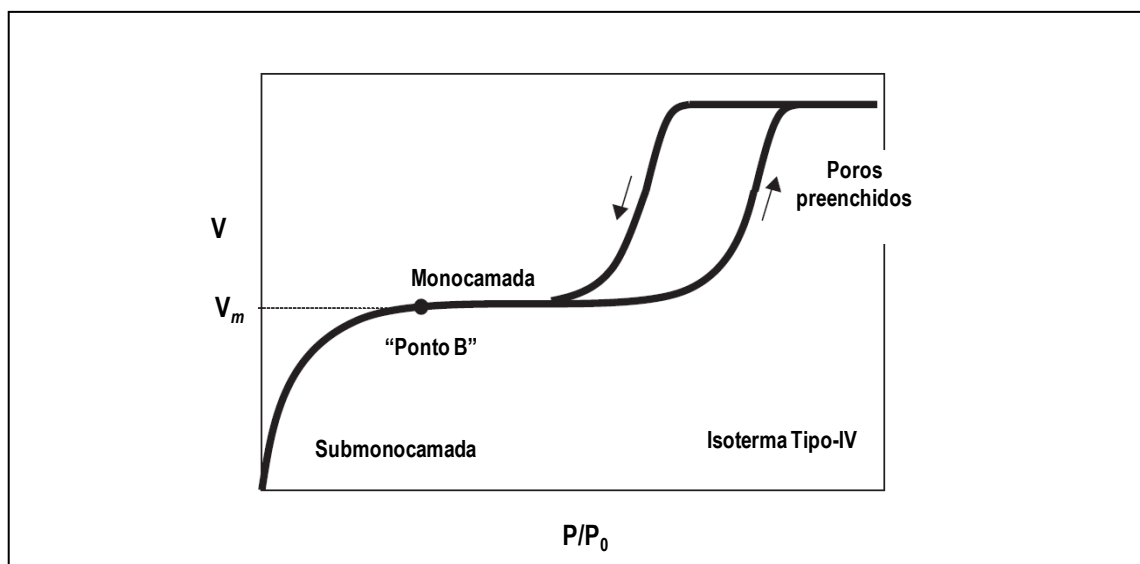


Figura A4: Isoterma do Tipo-IV. V_m é volume de gás necessário para formar uma monocamada.

7.1.2. Tamanho de poro

A distribuição de tamanhos ou de volumes de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás.

Em 1951, Barret, Joyner e Halenda propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao ramo de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação.

Equação de Kelvin,

$$\ln \left(P/P_0 \right) = - \left(\frac{2\gamma M_V \cos \theta}{RT r_m} \right)$$

Onde: P = pressão crítica de condensação; γ = tensão superficial do líquido; M_V = volume molar do adsorvato; θ = ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada; r_m = raio de curvatura médio do menisco do líquido.

O cálculo do tamanho médio dos poros por este método requer o conhecimento do tipo de poro que o sólido apresenta, uma vez que o raio de curvatura médio do menisco do líquido (r_m) na equação de Kelvin depende do formato do poro.

Referências bibliográficas:

- Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Catal. Today 41 (1998) 207.
- Q. Wu, F. Zhang, J. Yang, Q. Li, B. Tu, D. Zhao, Microporous Mesoporous Mater. 143 (2011) 406.
- G. Teixeira, F.M.B. Coutinho, A.S. Gomes, Quim. Nova, 24 (2001) 808.

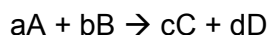
Anexo 2 – Cinética das Reações

7.2. Aspectos cinéticos

As velocidades das reações são normalmente expressas em unidades de mol por litro por unidade de tempo. Se a equação da reação química é conhecida, sua velocidade pode ser determinada acompanhando-se a variação na concentração de qualquer reagente ou produto que possa ser determinada quantitativamente.

Para descrever a velocidade de uma reação é necessário determinar a concentração de um reagente ou produto em variados tempos de reação. Há vários métodos que podem ser utilizados para esse fim, sendo o método da velocidade inicial um dos mais difundidos. Em reações simples como, por exemplo, reações que formam ácidos estáveis termodinamicamente, a variação da concentração do produto (ácido) pode ser determinada por uma simples titulação em vários intervalos de tempo. Em alguns casos, entretanto, os produtos formados ou reagentes consumidos somente podem ser detectados a partir de métodos espectroscópicos, mais sofisticados e custosos. Uma vez medida a variação da concentração de uma espécie, a velocidade da reação pode ser expressa da seguinte forma:

considerando uma reação hipotética



onde A e B são reagente e C e D são produtos. As letras a, b, c, d expressam, os coeficiente estequiométricos de uma reação química balanceada. A velocidade da reação pode ser descrita em termos da velocidade com que um mol de reagente (A ou B) desaparece,

$$\frac{-\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{ou} \quad \frac{-\Delta[B]}{\Delta t}$$

ou de acordo com a formação de um produto,

$$\frac{\Delta[C]}{\Delta t} \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

7.2.1. A expressão da lei de velocidade

A velocidade da reação de conforme as concentrações dos reagentes são modificadas durante uma reação a temperatura constante. A expressão da lei de velocidade (também chamada simplesmente de lei de velocidade) é escrita de forma a expressar a dependência da velocidade da reação com a concentração das espécies. A expressão da lei de velocidade em que A, B, ... são reagentes possui a forma geral:

$$\text{Velocidade} = k [A]^x [B]^y \dots$$

a constant k é chamada de constant específica de velocidade (ou apenas constante de velocidade) para uma reação a uma dada temperatura. O valor dos expoentes x e y, e o da constante de velocidade, k, não necessariamente apresentam relação com os coeficientes estequiométricos da equação química balanceada da reação e devem ser determinadas experimentalmente.

7.2.2. Lei de velocidade integrada

Frequentemente, é necessário conhecer a concentração remanescente de um determinado reagente em um determinado tempo de reação ou quanto tempo é necessário para a formação de um determinado produto. A equação que relaciona concentração e tempo é chamada lei de velocidade integrada. A lei integrada também pode ser utilizada para o cálculo do tempo de meia vida ($t = 1/2$) de determinada espécie.

Lei de velocidade integrada de primeira ordem

Para reações envolvendo $aA \rightarrow$ produtos que são de primeira ordem em relação a A e de primeira ordem global, a equação da lei de velocidade integrada para o consumo do reagente é,

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -k[A]$$

esta equação diferencial pode ser rearranjada dividindo-se ambos os lados por [A] e multiplicando por ∂t :

$$\frac{\partial[A]}{[A]} = -k \partial t$$

em seguida, ambos os lados são integrados entre os limites $t = 0$ (quando $[A] = [A]_0$) e o tempo de interesse, t (quando $[A] = [A]_t$):

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{\partial[A]}{[A]} = \int_0^t \partial t$$

resolvendo a integral, tem-se:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{\partial[A]}{[A]} = (\ln[A]_t + \text{constante}) - (\ln[A]_0 + \text{constante}) =$$

$$= \ln [A]_t - \ln [A]_0 = \ln \left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right)$$

Finalmente, resolvendo a integral sobre o tempo tem-se,

$$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt$$

Em casos de reações do tipo $aA + bB \rightarrow \text{produtos}$, é comum a lei de velocidade ser determinada mantendo um dos reagentes em grande excesso, de forma que a variação da sua concentração seja desprezível e a velocidade da reação possa depender da variação de apenas uma espécie reagente. Se a concentração de B for mantida constante e a velocidade da reação variar na mesma ordem da variação da concentração do reagente A, então têm-se a lei de velocidade de uma reação química de pseudo-primeira ordem.

Lei de velocidade integrada de segunda ordem

De forma análoga, para uma reação de segunda ordem tem-se velocidade $= k[A]^2$.

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -k[A]^2$$

esta equação diferencial pode ser rearranjada dividindo-se ambos os lados por $[A]^2$ e multiplicando por ∂t :

$$\frac{\partial[A]}{[A]^2} = -k \partial t$$

Esta equação é integrada de forma análoga a equação para a reação de primeira ordem,

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{\partial[A]}{[A]^2} = -\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -kt$$

podendo ser rearranjada para,

$$\frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_t} - kt$$

Além da possibilidade de utilizar as leis de velocidade integradas para prever a concentração das espécies em qualquer tempo durante o intervalo da reação, o estudo cinético, baseado na Teoria de Colisões, permite a obtenção de informações a respeito dos fenômenos moleculares de cada reação, os quais são profundamente influenciados pelo grau de agitação das moléculas reagentes, que por sua vez é dependente da temperatura do sistema.

O efeito da temperatura é tratado quantitativamente na Teoria de Colisões a partir da equação de Arrhenius,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Nesta equação, a constante de velocidade, k , é relacionada com a temperatura, T , e a constante dos gases ideais, R , e mas duas novas constantes: energia de ativação, E_a , e o parâmetro de Arrhenius, A , que comporta três características das colisões (quantidade da energia de colisão, frequência das colisões e orientação das moléculas reagentes).

Por definição, a energia de ativação é a energia mínima necessária para que os reagentes sejam convertidos nos produtos e pode ser observada de forma esquemática a seguir.

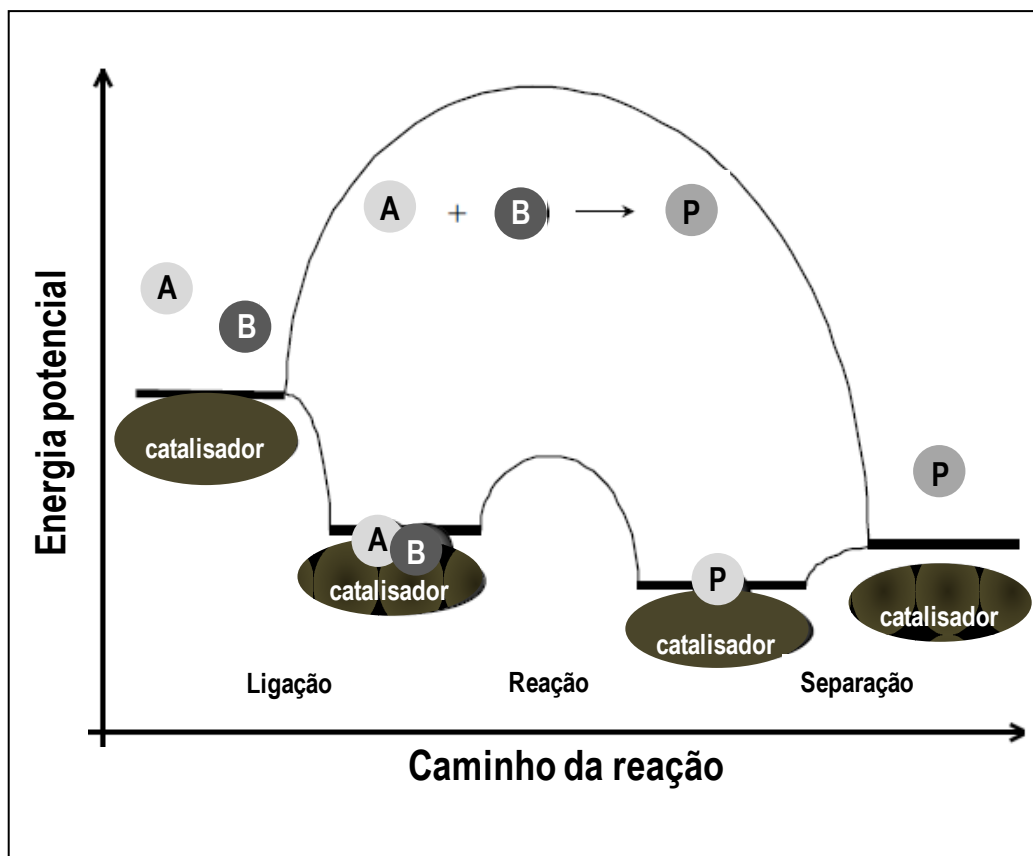


Figura A5: Energia potencial da reação em uma rota catalisada

De acordo com a Figura A5, um catalisador fornece um caminho alternativo a partir de um mecanismo diferenciado, no qual a energia de ativação pode ser drasticamente diminuída, refletindo em um menor tempo para que a reação ocorra.

Referências bibliográficas:

- G. Rothenberg, *Catalysis - Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.